DARSTELLUNG UND UNTERSUCHUNG PARAKRISTALLINER BORCARBONITRIDE

Manfred Lechner

1981

Darstellung und Untersuchung parakristalliner Borcarbonitride

Inauguraldissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

des

Fachbereichs Chemie und Pharmazie

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt von

Manfred Lechner

München 1981

1.Berichterstatter: Professor Dr. G. Nagorsen

2.Berichterstatter: Professor Dr. A. Weiß

Tag der mündlichen Prüfung: 18. 12. 1981

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Christoph & Michael
HOFBAUER
drucken + binden
Adalbertstrasse 18
8000 München 40

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 1977 bis Oktober 1981 am Institut für Anorganische Chemie der Universität München durchgeführt.

Die Arbeit entstand unter Anleitung von Professor Dr. Günter Nagorsen. Ich danke ihm herzlich für seine wertvollen Anregungen und seine unerschöpfliche Geduld, die ein angenehmes Arbeitsklima möglich machten.

Weiter bin ich zu Dank verpflichtet:

Herrn Prof.Dr. Kurt Hartl für die Benutzung der Guinierkammer und seine guten Kontakte zum geologischen Institut,

Herrn Dr. Bela Tereczki für die Aufnahme der XPS-Spektren und die Messung der katalytischen Aktivität,

Herrn Dr. Schmidt für die Extraktionsversuche,

Frau Werner für die Aufnahme der Rasterelektronenmikroskopbilder,

allen Mitarbeitern der Arbeitskreise Nagorsen, Weiß und Hartl, die zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

Meinen Eltern

gewidmet

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546818_0046

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung Seite

1.1 Allgemeines über Bornitrid und Kohlenstoff..... 1
1.2 Struktur der Ruße..... 5
1.3 Übersicht über die bisherigen Arbeiten..... 7

2. Problemstellung..... 9

3. Materialien.....11

3.1 Versuchsanordnungen zur Präparation..... 11
3.1.1 Versuchsaufbau bei Reaktionen unter Gasstom..... 11
3.1.2 Umsetzung in Eisenbomben..... 12
3.2 Analysen und Geräte..... 14
3.2.1 Aufschluß durch eine KOH-Schmelze..... 14
3.2.2 Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl und Aufschluß mit HF..... 15
3.2.3 Borbestimmung mit einer $Na_2CO_3/NaNO_3$-Schmelze.... 16
3.2.4 Verbrennung im Sauerstoffstrom..... 16
3.3 Röntgenographische Untersuchungsmethoden..... 17
3.3.1 Pulveraufnahmen nach Debye-Scherrer..... 17
3.3.2 Guinieraufnahmen..... 17
3.3.3 Rechner und Programme..... 18
3.4 Bestimmung der Dichte..... 18
3.5 Infrarotspektroskopie..... 18
3.6 Messung der elektrischen Leitfähigkeit..... 19
3.6.1 Problemstellung..... 19
3.6.2 Probenaufbereitung..... 20
3.6.3 Theoretische Grundlagen..... 20
3.6.4 Meßprinzip und Apparatur..... 21
3.6.4.1 Meßprinzip..... 21
3.6.4.2 Apparatur..... 22
3.6.5 Überprüfung des Meßkopfes..... 23
3.7 ESCA-Spektroskopie (XPS)..... 24
3.8 Messung der katalytischen Aktivität bei der Oxidation einer wässrigen SO_2-Lösung..... 25

3.9 Untersuchung der Oberfläche mit dem Rasterelekronenmikroskop..... 27
3.10 Bestimmung der Teilchengröße..... 28
3.11 Röntgenfluoreszenzanalyse..... 29

4. Ergebnisse..... 31
4.1 Umsetzung von salzartigen Ausgangsverbindungen..... 31
4.1.1 Umsetzung von B_2O_3 mit Na_2CN_2..... 31
4.1.2 Umsetzung von Al_4C_3, AlN und AlB_{12}..... 32
4.2 Thermolyse von Boranaddukten in der Eisenbombe..... 33
4.3 Umsetzung von B_2O_3 oder $B(OH)_3$ mit Harnstoff bzw.Urotropin und einer Kohlenstoff liefernden Komponente..... 34
4.3.1 Umsetzung von B_2O_3 mit Urotropin..... 34
4.3.2 Umsetzung von B_2O_3, Harnstoff und Glucose..... 35
4.3.3 Umsetzung von B_2O_3, Harnstoff und Pyromellitsäure.... 35
4.3.4 Umsetzung von B_2O_3, Harnstoff und Mellitsäure..... 36
4.3.5 Darstellung von polymeren Phthalocyaninen und beabsichtigte Umsetzung mit B_2O_3..... 36
4.4 Thermolyse von Tetraalkylammoniumtetraphenyloboraten in der Eisenbombe..... 37
5. Darstellung von substituierten Borazinen..... 40
5.1 B-Triphenylborazin..... 40
5.2 N-Triphenylborazin..... 41
5.3 B-Trichlorborazin..... 43
5.4 Bortrichlorid-Acetonitriladdukt..... 44
5.5 Weitere Borazine..... 45
5.6 Thermolyse substituierter Borazine..... 46
5.6.1 Thermolyse von B-Triphenylborazin in der Eisenbombe.. 46
5.6.1.1 Chemische Analyse..... 46
5.6.1.2 Röntgenographie..... 46
5.6.1.3 Strukturmodell..... 49
5.6.2 Pyrolyse von N-Triphenylborazin in der Eisenbombe.... 52
5.6.2.1 Analyse..... 52
5.6.2.2 Röntgenographie..... 53
5.6.3 Verbrennung im Sauerstoffstrom..... 54
5.6.4 Bestimmung der Dichte..... 54

5.6.5 Infrarotspektroskopie..... 55
5.6.6 Messung der elektrischen Leitfähigkeit..... 57
5.6.7 Messungen mit dem Röntgenphotoelektronenspektrometer (ESCA)..... 60
5.6.8 Messung der katalytischen Aktivität bei der Oxidation von H_2SO_3..... 65
5.6.9 Untersuchung mit dem Rasterelektronenmikroskop..... 69
5.6.10 Bestimmung der Teilchengröße..... 74
5.6.11 Röntgenfluoreszenzanalyse..... 75
5.6.12 Weitere Untersuchungen..... 76
5.6.12.1 Umsetzung mit $FeCl_3$..... 76
5.6.12.2 Luminiszenz..... 78
5.6.12.3 Extraktionsversuche..... 79
5.7 Thermolyse anderer Borazine..... 80
5.7.1 Thermolyse von Hexamethylborazin..... 80
5.7.2 Thermolyse von B-Diphenylmethyl,N-Trimethylborazin.... 80
5.7.3 Pyrolyse von B-Trichlorborazin..... 81
5.7.4 Pyrolyse von B-Dichlormethyl,N-Trimethylborazin..... 82
5.8 Pyrolyse von $BCl_3 \cdot CH_3CN$..... 82

6. Allgemeines zur Umsetzung in Eisenbomben..... 84

Zusammenfassung..... 87

Anhang: Röntgenographische Tabellen und Massenspektren..... 91

Literaturverzeichnis..... 109

1.Einleitung

1.1. Allgemeines über Bornitrid und Kohlenstoff

Das dem elementaren Kohlenstoff isoelektronische Bornitrid kommt in drei Modifikationen vor.Die Unterschiede in den Eigenschaften sind strukturbedingt.Unter Normalbedingungen ist nur die hexagonale Modifikation mit graphitähnlicher Struktur stabil,während die beiden dichten dreidimensional vernetzten Modifikationen, nämlich die hexagonale mit Wurtzitstruktur und die kubische mit Zinkblendestruktur metastabil sind und sich bei Temperaturerhöhung unter Normaldruck in die normale Schichtstruktur umlagern. BN mit Zinkblendestruktur ist bei hohen Drücken und niedrigen Temperaturen thermodynamisch stabil,während die Wurtzitstruktur wahrscheinlich in allen Bereichen des p,T-Phasendiagramms nur metastabil (1) ist.

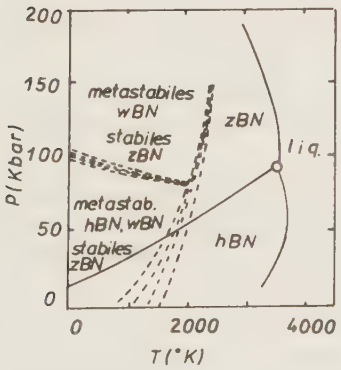


Abb.1.
p,T-Phasen- und Reaktions-diagramm von Bornitrid

Heute scheint festzustehen,daß sich bei der Umwandlung von hexagonalem Bornitrid unter dem Einfluß von Stoßwellen fast ausschließlich die dichtere hexagonale Wurtzitmodifikation bildet.Der Phasenübergang scheint dabei diffusionslos zu erfolgen. Die Gitterkonstanten dieser Form betragen nach der Bestimmung aus Pulverdiagrammen a_o= 2,553 und c_o= 4,228 Å, während für die Zinkblendestruktur a_o= 3,616 Å ist; dem entsprechen Dichten von ϱ = 3,45 g/cm^3 und ϱ =3,49 g/cm^3 für die Zinkblendestruktur, die demnach eine etwa um 1% größere Dichte zeigt.Dies bedeutet ,daß bei sehr hohen Drücken die Zinkblendeform thermodynamisch stabiler als die

Wurtzitform von Bornitrid sein muß.
Die unteren Temperaturen für die Bildung von kubischem BN ohne Katalysator scheinen nach sorgfältigen Studien der Phasenumwandlungen etwa 1800°C und 60 kbar zu sein.
Als Katalysatoren für die Umwandlung werden Li_3N oder Li_3BN_2 aber auch Eisensilicid angegeben. Die Beobachtung, daß Feuchtigkeit die Umwandlung von hexagonalem BN in kubisches BN bei geringeren Drücken und vor allem bei geringeren Temperaturen, ermöglicht, führte zu der Vermutung, daß Ammoniumborat (das sich unter den Reaktionsbedingungen aus BN und H_2O bildet und neben dem kubischen BN im Produkt als amorphe Phase vorliegt) als Flußmittel für die Phasenumwandlung dient. (2) Andere Katalysatoren, welche die Kinetik der Gitterumlagerung fördern, sind NH_4OH, Harnstoff, $(NH_4)_2SO_4$, $(NH_4)_2(B_4O_7)\cdot 4H_2O$, NH_4NO_3 und $(NH_4)_3PO_4$.
Das hexagonale BN besitzt nun Eigenschaften, die es als Werkstoff außerordentlich wertvoll machen. So hat es eine große chemische Widerstandsfähigkeit gegen Sauerstoff (in der Luft bis 980°C). In inerter Atmosphäre liegt die thermische Beständigkeit bei 2760°C. Die ausgezeichneten Isolationseigenschaften gemeinsam mit der (vor allem bei hohen Temperaturen) hohen thermischen Leitfähigkeit machen heißgepreßtes (gesintertes) hexagonales BN zu einem keramischen Material mit hervorragenden Eigenschaften für die Elektrotechnik.
Während hexagonales BN als Gleitmittel bei höheren Temperaturen verwendet wird, finden die dichten Modifikationen umfangreiche Anwendung als Schleifmittel in metallischer, keramischer oder Kunstharzbindung, wobei die inerten BN-Phasen wegen ihrer im Vergleich zum Diamanten geringen Affinität zu Eisen bei höheren Temperaturen trotz ihrer geringeren Härte hohe Standzeiten der Werkzeuge bei der Stahlbearbeitung zeigen.
Hexagonales BN besitzt wie Graphit ein hexagonales ebenes Netzwerk. Jedoch führt die Polarität der Bindung in der Schichtform zu einer Überlagerung, so daß jedes Atom einer Sorte direkt oberhalb und unterhalb eines Atoms der anderen Sorte der Nachbarschichten zu liegen kommt. Bornitrid ist demnach ein hochpolymeres System (Schmelzpunkt 3270°C). Die BN-Struktur ist zwar der des Graphits sehr ähnlich, weicht jedoch von dieser durch die Art der Stapelung der Schichtebenen ab (3).

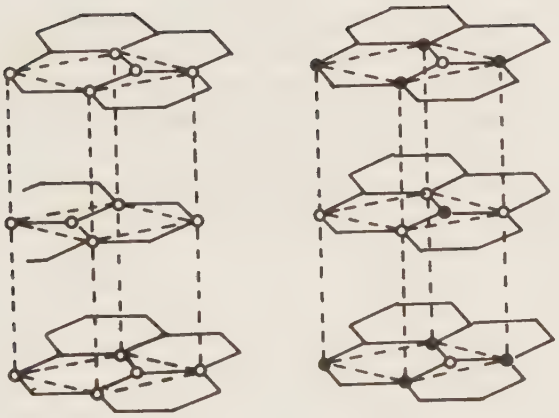


Abb.2. Vergleich Graphit und Bornitridstruktur

Wie im Graphit ist die ebene Verteilung der drei Bindungen um jedes B- und N-Atom eine Folge der sp^2-Hybridisierung. Während C-Atome dabei p_z-Orbitale mit je einem Elektron senkrecht zur Schichtebene besitzen, wobei durch Überlappung delokalisierte π-Bindungen entstehen, ist nach Evans (4) eine entsprechende π-Bindung im BN nicht gegeben, da das P_z-Orbital im Bor vakant ist, dagegen am N-Atom doppelt besetzt wird. Andere Autoren diskutieren eine mehr polare Elektronenverteilung (5)(6)(7).

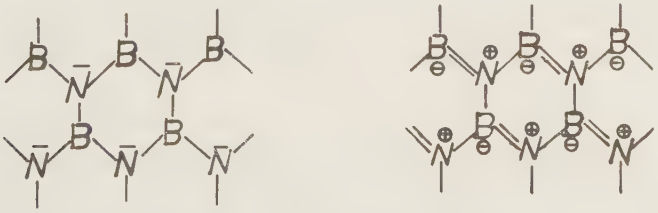


Abb.3. Vorgeschlagene Resonanzstrukturen für hexagonales BN
a) Trigonale σ-Bindungen b) Ionische Doppelbindungen

Die Bindungslänge in der Schichtebene beträgt 1,45 Å und ist damit sehr viel kürzer als die Summe der kovalenten Radien der Einfachbindungen (1,57 Å). Allerdings muß bei Bindungssystemen, an denen das Bor teilnimmt, die Oktettregel nicht unbedingt erfüllt sein. Das B-Atom kann also einen kleineren effektiven Radius besitzen. Möglicherweise kann hexagonales BN in verschiedener Anordnung der Schichtpackungen auftreten. So wird neben dem in zweischichtiger Anordnung in der Raumgruppe D_{6h}^4-$P6_3/mmc$ kristallisierten BN mit a=2,504 und C= 6,661 Å (ρ=2,29 g/cm^3) auch BN in einer dreischichtigen Anordnung mit der Raumgruppe R 3m mit a=2,50 Å und c= 10,00 Å (Z=3) beschrieben (8).

Das Element Kohlenstoff besitzt im festen Zustand mehrere Modifikationen, sowohl einige Hochdruckmodifikationen als auch die Niederdruckmodifikation Graphit.

Die Unterschiede in den Eigenschaften der Kohlenstoffe sind wie bei Bornitrid strukturbedingt.

Während im Diamantgitter ebenso wie in den Aliphaten eine sp^3-Hybridisierung vorliegt, die tetraedrische Koordination bedingt (vergleiche kubisches BN), entspricht die sp^2-Elektronenkonfiguration des Kohlenstoffs im Graphitgitter der in Aromaten. Die Schichtebene des Graphitkristalls kann als ein aromatisches Makromolekül betrachtet werden. Die Schichten im Graphitgitter sind untereinander nur durch Van-der-Waalssche Kräfte gebunden, d.h. mit nur 1% der C-C Bindungsenergie. Die Gitterkonstanten betragen a=2,461 Å und der kürzeste Abstand jedes Atoms zu seinen drei nächsten Nachbarn in einer Ebene beträgt 1,42 Å (siehe Abb.2). Bei 300K und 1 bar ist Diamant weniger stabil als Graphit (ΔH^o=1,9KJ/mol; ΔG=2,9KJ/mol). Graphit existiert auch noch in einer anderen Strukturvariante, dem rhomboedrischen Graphit mit der Schichtfolge ABC. Andere Formen von Kohlenstoff sind Lonsdaleite, Chaoit und Carbon VI, aber nur Graphit ist eine Schichtverbindung.

Bundy und Kaspar (9) gelang es, eine neue Modifikation, den hexagonalen Diamant mit wurtzitanaloger Struktur, unter statischem Druck von 130kbar und bei 1000°C synthetisch herzustellen. Diese neue Form wurde auch neben kubischem Diamant im Canon Diablo-Eisenmeteoriten entdeckt. Die experimentellen Daten und die gefundenen Phasenverhältnisse deuten auf eine direkte Phasenumwandlung von Graphit in hexagonalen Diamant durch die gewaltige Stoßwelle während des Meteoriteneinschlages auf der Erde hin. Frondel und Marvin (10) nannten die neue Phase Lonsdaleite.

Die Hochtemperaturmodifikation,von El Goresy (11) entdeckt,die als "weißer Kohlenstoff" bekannt geworden ist,erhielt den Namen: "Chaoit".Er kommt wie Lonsdaleite auch im Meteoriten vor und wurde in Gneisen im Nördlinger Ries gefunden.
Zwischen 2600K und 3800K existieren sechs oder mehrere polymorphe Carbyne (Carbon VI) (12),die aus kettenförmigen -C≡C-Einheiten bestehen und durch Quervernetzung und verschiedene Stapelungen zum Teil härter als kubisches BN sind. Graphit ist demnach nur bis zu einer Temperatur von 2600K stabil.Der Tripelpunkt von Kohlenstoff liegt bei 3800K und 0,2 bar.

1.2. Struktur der Ruße

In diesem Zusammenhang ist die Struktur der Ruße von Interesse. Die Ruße entstehen in der Flamme vorzugsweise aus aromatischen Kohlenwasserstoffen (Benzol ,Naphthalin usw.), in denen Sechseckverknüpfungen schon vorgebildet sind.Aliphatische Verbindungen geben nur eine sehr geringe Ausbeute an Ruß. Im einzelnen sind es Krackprozesse, in denen der Wasserstoff aus den Verbindungen abgespalten wird. Die resultierenden Kohlenstoffskelette fügen sich zu den Rußpartikeln zusammen (13).
Ursprünglich hielt man Ruß für amorphen Kohlenstoff.Mit der Anwendung der Röntgenbeugung erkannte man jedoch (14)(15)(16),daß Ruße aus Schichten des Graphitgitters bestehen,die zwar parallel gestapelt, aber regellos gegeneinander verschoben und verdreht sind.Warren(15) bezeichnete diese Struktur als "turbostratisch" (siehe Abb.4 und 5). Der Abstand der Sechseckschichten ist von 3,35Å auf etwa 3,6 Å aufgeweitet.

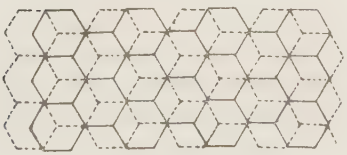


Abb.4. Projektion des Graphit-Gitters

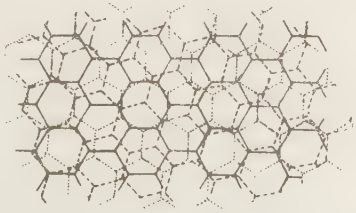


Abb.5. Projektion eines Atomgitters von Ruß

Das Röntgenbild der Ruße zeigt die typisch diffusen Interferenzen der mikrokristallinen Kohlenstoffe. Es treten nur die Basisreflexe (001) und zweidimensionalen Kreuzgitterinterferenzen (hk) auf. Linien des Typs (hkl) werden nicht beobachtet. Bei vielen Rußen sind die Kristallitdimensionen aus der Verbreiterung der Interferenzen bestimmt worden. Sie betrugen zwischen 13 und 20 Å für die Höhe senkrecht zu den Sechseckschichten und zwischen 20 und 30 Å für ihren Durchmesser. Man konnte also nicht von richtigen Kristallen sprechen, deshalb werden sie als Kristallite bezeichnet. Berl (17) prägte für diese Struktur den Begriff der "mesomorphen Phase". Daneben existieren Begriffe wie "zweidimensionale Ordnung" oder "Flüssigkeitsstruktur des festen Kohlenstoffs".
Heute hat sich die Bezeichnung "parakristalline Kohlenstoffe" durchgesetzt (18).
Die Ruße sind aus kugelähnlichen Teilchen aufgebaut, die häufig zu kettenartigen Aggregaten zusammengewachsen sind(19). Diese Textur wird als Sekundärstruktur bezeichnet. Nach den Vorstellungen von U. Hofmann und B.F. Warren sind die Sekundärpartikel aus einer Vielzahl von Primärkristalliten zusammengesetzt - Primärstruktur (20) (21). Höchstauflösende elektronenmikroskopische Aufnahmen nach dem Phasenkontrastverfahren zeigen miteinander verwachsene, nahezu konzentrisch um einen weitgehend ungeordneten Kern gruppierte Schichten, in denen die Atome ähnlich wie im Graphitgitter angeordnet sind (Abb. 6).

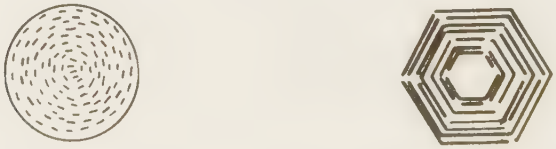


Abb. 6. Schnitt durch ein Rußteilchen vor und nach der Graphitierung

Als Vergleich drängt sich das Bild einer Stanniolkugel auf. Eine weitere Bestätigung dieser Kugelschalentextur liefert die Untersuchung der graphitierten Ruße. Bei der Graphitierung bei 2000°C

bis 3000°C wachsen die vielen kleinen Kristallite zu wenigen größeren zusammen. Gleichzeitig tritt eine Orientierung in Richtung der a- und b- Achsen auf, die allerdings unvollkommen bleibt und nur bei grobteiligen Rußen so weit geht, daß (hkl) Interferenzen auftreten können. Äußerlich macht sich die Graphitierung dadurch bemerkbar, daß die ursprünglich runden Teilchen im Elektronenmikroskop eckige Begrenzungen zeigen, oft sogar die Umrisse eines regelmäßigen Sechsecks oder Achtecks erkennen lassen (22).

1.3. Übersicht über die bisherigen Arbeiten

Die bestuntersuchte Mischphase aus BN und C scheint das Borcarbonitrid BNC (23) (24) (25) zu sein. Dabei handelt es sich um eine feste Lösung von BN und hexagonalem Graphit, die bis 2000°C unter Schutzgas stabil ist, aber bei höheren Temperaturen B_4C, Graphit und N_2 ergibt. Die spezifische Dichte ist 2,26g/cm^3. In der zweidimensionalen hexagonalen Schicht beträgt die mittlere Gitterkonstante 2,46 bis 2,50 Å, und der Abstand zwischen den Schichten 3,38 Å. Die mittlere Bindungslänge ist 1,42 bis 1,45 Å. Dabei sind in den Schichten BN-und CC-Paare statistisch verteilt, und die Schichten selbst sind auf Lücke geschichtet (wie in Graphit). Die Bestimmung dieser Daten erfolgte aus einer durch chemische Abscheidung aus der Gasphase (CVD) bei 1900°C erhaltenen Probe.Die gasförmigen Mischungen von BCl_3, CCl_4, Stickstoff und Wasserstoff wurden dabei auf ein HF-geheiztes Graphitsubstrat niedergeschlagen. Eine andere Darstellungsweise ist die Azotierung von amorphen Bor und Ruß bei 1800°C bis 2000°C.

Stöchiometrisch zusammengesetztes BNC soll bei Raumtemperatur mit $10^{13}\,\Omega\cdot$cm einen ähnlichen spezifischen Widerstand zeigen wie heißgepreßtes Bornitrid. Die Wärmeleitfähigkeit übertrifft bei niedrigen Temperaturen jene von BN um den Faktor 2 bis 3, während sie bei Temperaturen über 100°C etwa jener von BN entspricht. Da der Wärmeleitmechanismus wie im BN von den Phononen abhängt und die Phonon-Phonon-Streuung mit der Temperatur ansteigt, nimmt auch im Borcarbonitrid die Wärmeleitfähigkeit mit zunehmender Temperatur ab. Auch der Wärmeausdehnungskoeffizient scheint jenen von BN weitgehend zu entsprechen. Die Festigkeitswerte liegen in ähnlichen Bereichen wie bei heißgepreßtem BN (26) (27).

Die chemische Beständigkeit der BNC-Phase ist außerordentlich hoch. Von HF, HCl, HNO_3 und H_2SO_4 wird sie ebensowenig angegriffen, wie von NaOH in wäßriger Lösung oder Schmelze. Hingegen löst sich BNC im geschmolzenen Na_2O_2. Bis 1100°C ist es resistent gegen Sauerstoff und Chlor(23).
Nach einer weiteren russischen Veröffentlichung (28)scheint eine Phase der Zusammensetzung BNC von hexagonalem Typus nach

$$2\ B + 2\ C + N_2\ (g) \xrightarrow{1700^\circ C - 1800^\circ C} 2\ BNC$$

entstanden zu sein. Jedoch bildete sich diese Phase nie ganz rein, sondern immer nur mit zum Teil beträchtlichen Verunreinigungen von Kohlenstoff, Bornitrid und Borcarbid. Die c-Achse betrug dabei 6,845 Å. Eine a-Achse wurde in der Veröffentlichung nicht angegeben. In unserem Arbeitskreis gelang es R.Schmid(29) durch Pyrolyse von B-Triphenylborazin eine Phase der Zusammensetzung $BNC_{3,3}$ mit der Dichte 1,86g/cm^3 und der hexagonal indizierbaren Elementarzelle mit a=b= 4,98 Å und c=8,14 Å zu synthetisieren.

2. Problemstellung

Im Rahmen dieser Arbeit sollten die geeigneten Versuchsbedingungen zur Darstellung von Mischphasen BN-C untersucht werden.Es lag nahe, bei allen eingesetzten Verbindungen ein äquimolares B:N-Verhältnis zu wählen,da aus Gründen der Isosterie eine BN-Einheit gegen eine C_2-Einheit ausgetauscht werden sollte.Würde etwas mehr Bor als Stickstoff gegen C ausgetauscht, hätte das System ein gewisses Elektronendefizit,wodurch es unter Umständen p-leitend würde.Ähnliches wäre denkbar,wenn etwas mehr N als B ersetzt würde.Man bekäme dann einen n-Leiter.

Die Arbeit gliedert sich in folgende Teile:

I. Umsetzung salzartiger Carbide,Nitride und Boride und anschließende Aufarbeitung,z.B.

$$AlN + Al_4C_3 + AlB_{12} \xrightarrow{(?)} \xrightarrow{NaOH} BNC_x + NaAl(OH)_4 \text{ usw.}$$

oder aus Anionen, die Kohlenstoff und Stickstoff enthalten,z.B.

$$B_2O_3 + m\ Na_2CN_2 \longrightarrow 2\ BNC_x + (Na_2CO_3, CO_2, CO, C, N_2, \text{etc.})$$

wobei m>1

Da bei dieser Methode eine starke Gasentwicklung zu erwarten war, wurde ein offenes System gewählt,bei dem die gasförmigen Produkte aus der Reaktionszone abtransportiert werden konnten.

II. Thermolyse von Boranaddukten,z.B. $BH_3 \cdot NH_2t\text{-}Bu$ in der Eisenbombe

III. Umsetzung von B_2O_3 oder $B(OH)_3$ mit Harnstoff,bzw.Urotropin und als Kohlenstoff liefernder Komponente eine aromatische Tetra- oder Hexacarbonsäure (Pyromellit- und Mellitsäure), da durch geeignete Stöchiometrie der Ausgangskomponenten eine zweidimensionale Vernetzung zustande kommen sollte. Die Umsetzung erfolgte wieder durch eine Strömungsmethode.

IV. Thermolyse von Tetraalkylammoniumtetraphenyloboraten in der Eisenbombe.

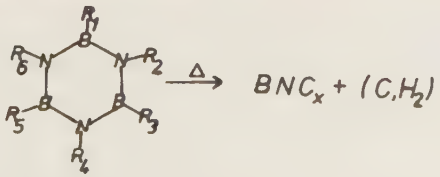
V. Die Darstellung von substituierten Borazinderivaten nach Charakterisierung der Ausgangsverbindungen durch:

a) chemische Analyse

b) Massenspektrum

c) Schmelzpunkt,

und die Thermolyse der Borazine in Eisenbomben nach dem Bruttoschema:



Die Charakterisierung der Produkte erfolgt durch:

a) chemische Analyse

b) Röntgenographie (Pulver- und Guinieraufnahmen)

c) Bestimmung der Dichte

d) Infrarot-Spektroskopie

und in einigen speziellen Fällen:

e) Messung der elektrischen Leitfähigkeit

f) Messungen mit dem Röntgenphotoelektronenspektrometer (ESCA)

g) Messungen der katalytischen Aktivität bei der Oxidation von H_2SO_3

h) Untersuchung der Oberfläche mit dem Rasterelektronenmikroskop

i) Bestimmung der Teilchengröße

j) Röntgenfluoreszenzanalyse

3.Materialien

3.1. Versuchsanordnungen zur Präparation

3.1.1. Versuchsaufbau bei Reaktionen unter Gasstrom

Zur Umsetzung von Edukten aus der Gruppe I und III wurden die Reaktanden unter Inertgas gut vermischt und in einem Korundschiffchen unter Stickstoff oder Argon zur Reaktion gebracht. Die Heizung erfolgte durch ein Siliciumcarbidrohr , die Temperaturkontrolle durch ein Platin/Platin-Rhodium-Thermoelement. Geregelt wurde die Temperatur von Hand über einen Transformator bzw. über einen Thyristor-Regler.Als Reaktionsrohr diente ein einseitig verschlossenes Keramikrohr aus Pythagorasmasse oder einer ähnlichen gasdichten Keramik. Zum Ausgleich von Druckschwankungen war das Reaktionsrohr mit einem Gummiballon verbunden. Nach mehrmaligem Evakuieren und Beschicken mit Inertgas wurde das Korundschiffchen in den waagrechten Silitrohrofen geschoben und erhitzt. Zum Durchleiten des Schutzgases diente eine Korundkapillare, die bis an das Rohrende geführt war. Dadurch wurde eine gute Durchspülung des Reaktionsraumes gewährleistet (siehe Abb.7).

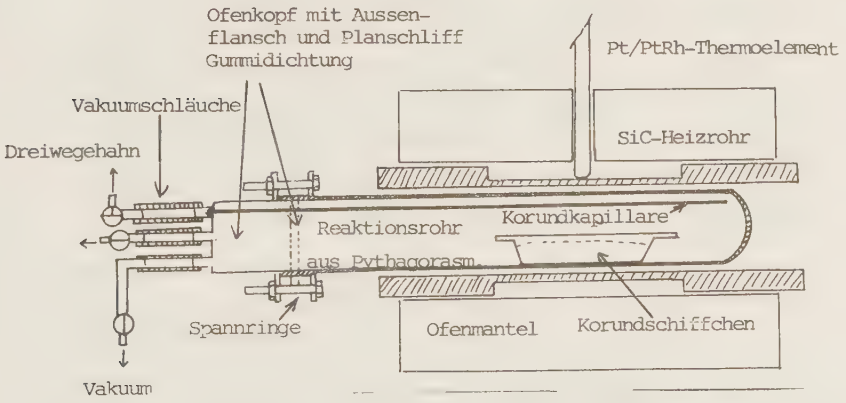


Abb.7 Apparatur für Reaktionen unter Gasstrom bei 1500°C
Versuchsaufbau bei Verwendung von Flanschen

Bei den ersten Versuchen wurde ein Arbeitsrohr aus Pythagorasmasse verwendet, das mit Flanschen versehen war. Dieses wurde im Silitrohr auf Korundpulver gebettet, um ein Festsintern mit dem Heizrohr zu verhindern. Das Arbeitsrohr wurde über Planschliffe aus Geräteglas und Spannringe verschlossen. Es besaß drei Öffnungen. Das Gaseinleitungsrohr aus Korund wurde mit einem Zweikomponentenkleber eingekittet. Da es sich herausstellte, daß mit Flanschen keine genügende Gasdichtigkeit zu erreichen war, wurde später ein anderes Reaktionsrohr gewählt.Pythagorasmasse kann nämlich mit Duranglas verschmolzen werden, da beide Werkstoffe einen vergleichbaren Wärmeausdehnungskoeffizienten besitzen. In einigen Versuchen wurde daraufhin an ein einseitig geschlossenes Reaktionsrohr aus Pythagorasmasse der Kern eines Glasschliffes angeschmolzen. Die Hülse war mit zwei Öffnungen versehen, eine für die Korundkapillare und über die andere konnte über einen Dreiwegehahn wchselweise Vakuum oder Inertgas angelegt werden (siehe Abb.8).

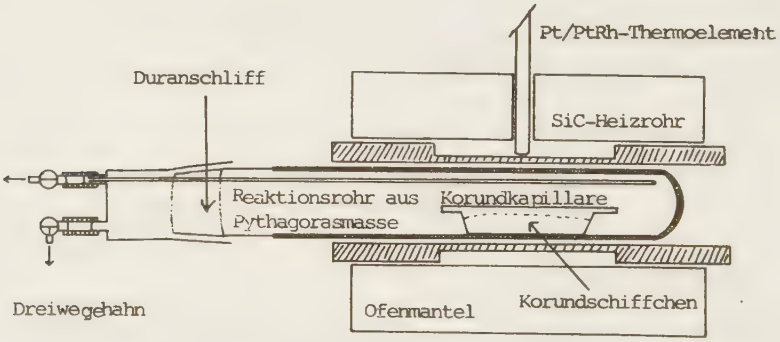


Abb.8 Verbesserte Apparatur für Reaktionen unter Gasstrom bei 1500°C.
Versuchsaufbau bei Verwendung von Glasschliffen

3.1.2. Umsetzung in Eisenbomben

Da sich die substituierten Borazine, die Boranaddukte und die Tetraalkylammoniumtetraphenyloborate infolge ihres Dampfdruckes im gesamten Reaktionsraum verteilt und an den kälteren Zonen niedergeschlagen hätten, mußte die Umsetzung in einem geschlossenen

System erfolgen. Dazu wurden die Substanzen in ausgeheizte Quarzampullen bzw. Korundtiegel abgefüllt und offen unter Argon als Schutzgas in eiserne Bombenrohre von 3mm Wandstärke eingeschweißt, denn Eisen hat den Vorteil, daß der entstandene Wasserstoff durch das Material hindurchdiffundieren kann. Quarzampullen wurden gewählt, um eine direkte Reaktion der Ausgangsverbindungen mit der Eisenwand zu verhindern. Quarzampullen allein hätten den bei der Pyrolyse entstehenden Drücken nicht standgehalten.
Die luftempfindlichen Ausgangsverbindungen wurden unter Argon, das, wie bei allen Versuchen mit Oxisorb-Patronen der Firma Messer-Griesheim nachgereinigt worden war, eingefüllt. Dann wurden die Ampullen mehrmals evakuiert, mit Argon gefüllt und anschließend in die Eisenbombe unter Argon eingeschweißt.Die Eisenbomben wurden in Asbestpappe eingewickelt und im Rohrofen bzw. Kammerofen der Firma Heraeus, beide mit Widerstandsheizung,erhitzt. Die Temperaturregelung erfolgte in dem Rohrofen über ein Platin/Platin-Rhodium-Thermoelement und einen Thyristor-Regler, in den Kammeröfen über ein keramisches Ausdehnungselement und einen Quecksilbergasdruckschalter. Die Eisenbomben wurden maximal 48 Stunden bei 1050°C bzw. 1100°C belassen.Die Verzunderung der Eisenbomben verhinderte längere Standzeiten(siehe Abb.9).

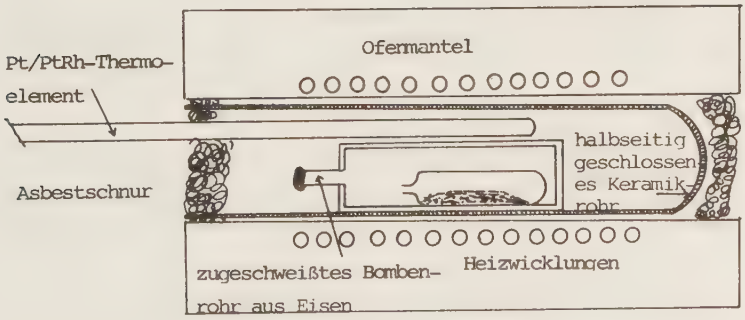


Abb.9 Apparatur für die Umsetzung in Eisenbomben bei 1050°C bzw. 1100°C

Zur Erhöhung der Kristallinität wurde die bei 1050°C hergestellten Proben in einem Bornitridtiegel weiter bis auf maximal 1500°C aufgeheizt. Die Versuchsanordnung bestand analog Abb.8 aus einem Pytha-

gorasrohr mit Glasschliff, das in einem Silitrohrofen unter Argon aufgeheizt wurde.

3.2 Analysen und Geräte

3.2.1 Aufschluß durch eine KOH-Schmelze

Da die Probe chemisch ausgesprochen widerstandsfähig waren, mußten sie mittels KOH-Schmelze aufgeschlossen werden. Zu diesem Zweck wurde ein Silberschiffchen angefertigt. Die dazu benötigte Apparatur (siehe Abb.10) bestand aus einem 40 cm langen Quarzrohr von 25 mm Durchmesser mit einem NS-29 Quarzkern und dazu passender Kappe mit zwei angeschmolzenen Stutzen für Gasein- und auslaß. Durch einen dieser Stutzen wurde eine Korundkapillare bis an das Rohrende geführt. Der andere Stutzen diente zum Anschließen eines gebogenen Glasrohres, an dessen Ende ein Gaseinleitungsrohr mit Glasfritte befestigt war. Als Trägergas für das beim Aufschluß entstehende NH_3 diente Stickstoff. Das Analysegas wurde jeweils in eine entsprechende Menge 0,1 n Salzsäure geleitet und der NH_3- Gehalt durch Titration mit Methylrot als Indikator bestimmt (siehe Abb.10).

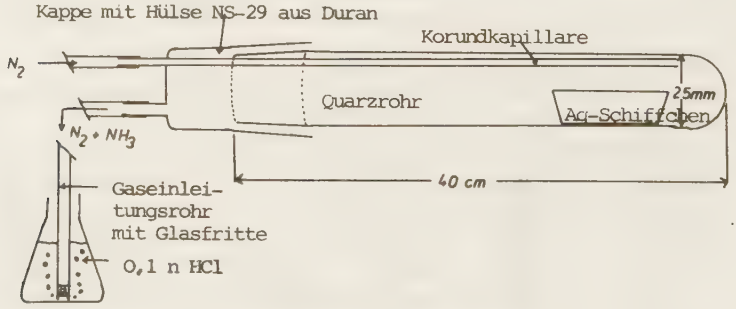


Abb.10 Apparatur für den Aufschluß mit KOH

Zur Borbestimmung wurde der KOH-Schmelzkuchen in Wasser aufgelöst und die Lösung über eine Glasfritte abgesaugt. Als Rückstand verblieb dabei auf der Fritte Kohlenstoff. Der Borgehalt wurde durch Komplexbildung mit Mannit und Titration mit 0,1n Natronlauge ermittelt(30). Neutralisiert wurde die stark alkalische Boratlösung bis nahe an den Umschlagspunkt des Indikators(Methylrot) mit konzentrierter Salzsäure und endgültig mit 0,1 n Salz-

säure. Danach konnte die Lösung mit dem Komplexbildner versetzt und titriert werden. Der Borgehalt kann auch durch potentiometrische Titration bestimmt werden. Zur Kohlenstoffbestimmung wurde der auf der Fritte verbliebene Rückstand gewaschen, getrocknet und gewogen.
Bei dieser Methode gingen die Analysenergebnisse in der Regel nicht zu 100 % auf. Die fehlende Restmenge resultiert unter Umständen aus Carbonaten, die unter den energischen Bedingungen des KOH-Aufschlusses entstehen könnten und damit nach dem Auflösen des Schmelzkuchens einen zu geringen Kohlenstoffgehalt ergeben hätten.

3.2.2 Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl und Aufschluß mit HF

Die Proben wurden in einer Parrbombe (31) aufgeschlossen. In dieser wurden die Substanzen in einem Tefloneinsatztiegel mit konzentrierter Flußsäure bei $\sim 130^{\circ}C$ zersetzt. Die Aufschlußzeit betrug im Mittel 24 Stunden (siehe Abb.11). Die Reaktion erfolgt glatt nach der Gleichung:

$$\text{"BN"} + 4HF \rightarrow NH_4(BF_4) \quad (32)$$

Nachdem auf Raumtemperatur abgekühlt worden war, wurde die überschüssige Flußsäure mit konzentrierter Schwefelsäure in einer Platinschale abgeraucht, damit in Glasgeräten weiter gearbeitet werden konnte. Der Rückstand war reiner Kohlenstoff. Er liefert keine Röntgeninterferenzen und das ESCA-Spektrum enthält keine Bor- und Stickstoff-Peaks mehr.

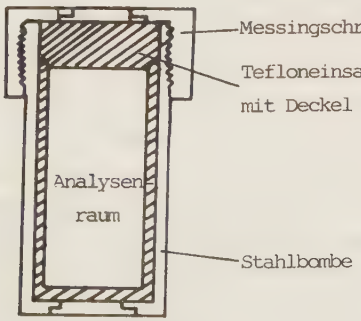


Abb. 11
Parrbombe

Aus der schwefelsauren Aufschlußlösung wurde der Stickstoff nach Kjeldahl bestimmt (33). Dazu wurde der Inhalt der Platinschale in einen Glaskolben gespült. Durch Zugabe von 30%iger Natron-

lauge wurde das Ammoniak aus der Lösung vertrieben und mit Wasserdampf in einen Erlenmeyerkolben übergetrieben, in dem eingestellte Salzsäure vorgelegt worden war. Die überschüssige Menge an Salzsäure wurde durch Rücktitration bestimmt.
Der Kjeldahlaufschluß mit Selen als Katalysator liefert mit BNC_x-Proben keinen vollständigen Aufschluß; die Suspension wurde nicht klar, es verblieb ein Rückstand. Konzentrierte Schwefelsäure mit $Ag_2Cr_2O_7$ als Katalysator, löst diese Phasen ebenfalls nicht auf. Auch ein Druckaufschluß im Bombenrohr mit 80%iger Schwefelsäure bei 320°C/8h (34) gelingt nicht. Die Stickstoffbestimmung von Bornitrid als Testsubstanz mit Flußsäureaufschluß und Kjeldahlbestimmung brachte eine Genauigkeit von $\pm$ 0,7%.

3.2.3 Borbestimmung mit einer Na_2CO_3/ $NaNO_3$-Schmelze

Die Proben wurden bei Rotglut in einem Platintiegel mit einem Gemisch von Na_2CO_3 und $NaNO_3$ vorsichtig behandelt, bis sich eine klare Schmelze bildete. Man läßt auf Raumtemperatur abkühlen, laugt den Schmelzkuchen mit Wasser aus, dem ein paar Tropfen Salzsäure hinzugefügt wurden, kocht einige Minuten um Kohlendioxid zu vertreiben, kühlt rasch wieder auf Raumtemperatur ab, fügt zwei ml EDTA dazu, um eventuelle metallische Verunreinigungen (z.B. Eisen) zu maskieren, stellt auf pH 4 , versetzt mit Mannit und titriert mit Phenolphtalein wie im Kapitel 3.2.1 beschrieben (35)(36). Die Borbestimmung von Bornitrid als Eichsubstanz brachte gute Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert.
Bor kann auch noch aus dem $NH_4(BF)_4$ mit konzentrierter H_2SO_4 und CH_3OH abdestilliert und nach Verseifung des gebildeten Esters der Borsäure mit NaOH und Mannit titriert werden. Diese Methode ist allerdings umständlicher und wurde nicht angewendet.

3.2.4 Verbrennung im Sauerstoffstrom

Um den Kohlenstoffgehalt der BNC_x-Phasen zu untersuchen, wurden die Proben in einem Platinschiffchen, das sich in einem Quarzrohr befand, bei 400°C-420°C in einem Rohrofen erhitzt (siehe Abb.12). Die Reaktionszeit betrug 48 Stunden. Die Temperatur wurde nach King (37) gewählt, der gefunden hat, daß in diesem Bereich bei Rußen die Konzentration der sauren Oberflächenoxide ein Maximum erreicht. Nach längerer Zeit sollte eine vollständige Verbrennung erfolgen. Es wurde sowohl die Gewichtszunahme des Natronasbestrohres, als auch die Gewichtsabnahme des

Platinschiffchens bestimmt.

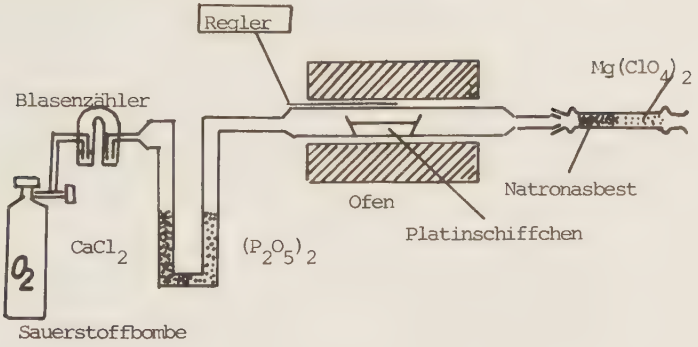


Abb. 12 Oxidation im Sauerstoffstrom bei 400°C

3.3 Röntgenographische Untersuchungsmethoden

3.3.1 Pulveraufnahmen nach Debye-Scherrer

Zur Charakterisierung der entstandenen Phasen und um eventuell stärkere Verunreinigungen festzustellen, wurden von den Präparaten Röntgenpulveraufnahmen angefertigt. Hierzu wurden die feinpulverisierten Proben in ein Markröhrchen aus Lindemannglas eingeschmolzen. Der Durchmesser der Kapillaren betrug bei routinemäßigen Aufnahmen 0,3 mm. Die Aufnahmen wurden mit CuK_α-Strahlung in Debye-Scherrer-Präzisionskammern angefertigt. Der Radius der Kammern betrug 28,65mm und 57,30mm.
Die Aufnahmen in den großen Kammern wurden neben den Guinieraufnahmen zur Bestimmung der Gitterkonstanten herangezogen.
Die Belichtungszeit betrug bei Benutzung kleiner Kammern am starken Fenster eine halbe Stunde, bei großen Kammern zwei bis drei Stunden.
Bei hydrolyseempfindlichen Proben wurden die Substanzen ebenso wie für die Guinieraufnahmen unter wenig trockenem Paraffinöl verrieben. Der entstandene Brei wurde mit einem geöffneten Markröhrchen aufgesaugt, das Markröhrchen anschließend abgeschmolzen.

3.3.2 Guinieraufnahmen

Guinieraufnahmen zeichnen sich infolge der Verwendung eines Kristallmonochromators durch hohes Auflösungsvermögen aus.

Definiert man als Auflösung eines Kamerasystems einen Betrag knapp über der doppelten Interferenzbreite, so kann man in Abhängigkeit von Kristallbaufehlern, Teilchengrößeeffekten und chromatischer Dispersion des Monochromators und durch Einflüsse der Dicke und Teilchengröße des Präparates zwei Interferenzen im Abstand von einigen Winkelminuten noch getrennt wahrnehmen. Bei einem Kameradurchmesser von 114,6mm entspricht eine Strecke von vier mm auf dem Film einem Beugungswinkel $\Delta\Theta$ von 1^{o}, demnach entsprechen 0,066 mm auf dem Film einer Winkelminute. Die Belichtungszeiten an der Huber-Guinierkammer der Firma Seifert betrugen in der Regel 24 Stunden. Zur Unterdrückung der Luftstreuung besaß die Guinierkammer einen Rezipienten zur Evakuierung. Die Präparierung der Proben erfolgte auf Mylar-Folien, die hauchdünn mit Siliconfett bestrichen waren. Zur exakten Auswertung der Aufnahmen wurden den Pulverproben eine Vergleichssubstanz (Si) genau bekannter Gitterkonstante als innerer Standard beigemengt. Als Strahlung stand nur $CuK_{\alpha 1}$ zu Verfügung.

3.3.3 Rechner und Programme

Die exakten Zelldaten wurden mit dem Programm "Pulver" bestimmt. Bei einigen Röntgendiagrammen, die für die direkte Indizierung zu komplex waren, wurde diese mit "Visser" versucht. Dabei werden mit mindestens 20 (möglichst genau vermessenen) Reflexen mehrere Indizierungsvorschläge errechnet, von denen nach kritischer Betrachtung manchmal einer oder zwei zur Aufstellung der richtigen Zelle führen soll.

3.4 Bestimmung der Dichte

Die für die röntgenographische Charakterisierung erforderliche Dichtebestimmung wurde nur bei den BNC_x-Phasen aus der Pyrolyse von B-Triphenylborazin und N-Triphenylborazin durchgeführt. Bei der Dichtebestimmung nach der Schwebemethode wird das Pulver zum Schweben gebracht. Seine Dichte entspricht dann der Dichte des Flüssigkeitsgemisches. Als Schwereflüssigkeiten wurden Methylenchlorid und Methyljodid eingesetzt. Zu den Messungen wurde ein genaues 1 ml-Pyknometer verwendet.

3.5 Infrarotspektroskopie

Zur Charakterisierung der BNC_x-Phasen wurden auch Infrarot-Spektren herangezogen. Die IR-Spektren wurden an einem Spektralphotometer 325 der Firma Perkin-Elmer (Infrarot-Gitterspektro-

photometer) aufgenommen. Dazu wurden entweder KBr-Preßlinge oder Nujolverreibungen verwendet.
Zum Vergleich wurden die Spektren von Bornitrid und Graphit angefertigt. Das BN-Spektrum zeigt zwei Banden. Graphit ist nicht IR-aktiv.

Tabelle 1

Zuordnung der beobachteten IR-Banden von Bornitrid

Wellenzahl (cm^{-1})	Intensität	Zuordnung
1380	stark	$BN_{Valenz.}$
820	mittel	$BN_{Def.}$

Auf allen Spektren sind bei ca. 3400 cm^{-1} ziemlich breite Banden zu erkennen. Dabei handelt es sich sicher um OH-Schwingungen von adsorbiertem Wasser. Bei den BNC_x-Phasen sind auch N-H-Streckschwingungen von nicht rekristallisiertem Polymermaterial in diesem Bereich denkbar.

3.6 Messung der elektrischen Leitfähigkeit

3.6.1 Problemstellung

Die Leitfähigkeitsmessungen wurden durchgeführt, um ergänzende Daten zu den Ergebnissen der Röntgenphotoelektronenspektroskopie zu erhalten. Die Größenordnung und Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstands sollten qualitative Aussagen über den Zustand der Valenzelektronen in den BNC_x-Phasen erlauben.
Bei diesen Messungen traten allerdings Schwierigkeiten auf, die sich im Rahmen dieser Arbeit nicht beseitigen ließen. Bei Vorversuchen konnte an der IR-Presse selbst bei einem Druck von 13 Kbar keine geeigneten Preßlinge hergestellt werden. Dieser Nachteil konnte umgangen werden, da durch geeignete Wahl der Versuchsbedingungen regulusartige Proben entstanden, da bei der Pyrolyse von B- und N-Triphenylborazin ein flüssiger Übergangszustand durchlaufen wurde. Die beobachteten Leitfähigkeiten sollten stets zu klein sein, da mit dem Auftreten von Korngrenzenpotentialen zu rechnen war.
Ein anderer nicht zu eliminierender Faktor war der mögliche Einbau von Fremdatomen (z.B. Eisen) in das Gitter der BNC_x-Phasen. Die Effekte solcher Störstellen sind aus der Halbleiterforschung bekannt.Durch den Einbau von Fremdatomen werden zusätzliche Donor- und Akzeptorniveaus erzeugt (Störleitung).

Interessant war es vor allem zu erfahren, wie sich die Leitfähigkeiten der BNC_x-Phasen gegenüber den Extremen Bornitid (Isolator) und Graphit (metallischer Leiter) einordnen ließen.
Von der Leitfähigkeitsmessung waren also höchstens halbquantitative Aussagen zu erwarten.

3.6.2 Probenaufbereitung

Die regulusartigen Pulverproben wurden in eine Kunstharzmasse (Prestolith) eingegossen. Die Oberfläche wurde zunächst mit einer Feile grob plangeschliffen, dann auf einem naß angeteigten SiC-Schleifsand bearbeitet. Die Oberfläche der Proben besaß nach der Vorbehandlung noch winzige Löcher aus Makroporen, die aber auf die Messung keinen störenden Einfluß hatten.

3.6.3 Theoretische Grundlagen

Der spezifische Widerstand ϱ (Ω·cm) und die reziproke Größe σ $(\Omega cm)^{-1}$ sind Materialkonstanten, die je nach der Bindungsart des Festkörpers charakteristische Größenordnungen besitzen.
An Hand dieser Größenordnungen teilt man Festkörper in vier Stoffklassen ein, in Metalle, Halbmetalle, Halbleiter und Isolatoren.
Da bei meinen Messungen die BNC_x-Phasen halbleitendes Verhalten zeigten, will ich mich auf das Bändermodell der Halbleiter beschränken. Halbleiter haben ein volles Valenz- und ein leeres Leitungsband, die durch eine Energielücke E_g getrennt sind.
Eine elektrische Leitung ist möglich, wenn Elektronen in das Leitungsband befördert werden.

Abb. 13 Temperaturabhängigkeit von σ bei Halbleitern

Sie erfolgt dann sowohl über Elektronen im Leitungsband (n-Leitung) als auch über Leerstellen im Valenzband (p-Leitung). Je größer die Zahl der angeregten Elektronen, desto größer ist die Leitfähigkeit. Eine Anregung kann z.B. durch Licht geeigneter Wellenlänge verursacht werden. Erfolgt sie durch thermische Energie, so stellt sich ein temperaturabhängiges Gleichgewicht ein ent-

sprechend einer Boltzmannverteilung, die zu einer exponentiellen Zunahme der Leitfähigkeit mit der Temperatur führt(siehe Abb. 13).

Der Bandabstand bestimmt wesentlich die Größe des spezifischen Widerstandes. Dieser liegt bei Halbleitern zwischen 10^{-3} und $10^{8}\,\Omega$ cm.
Eine lineare Funktion der gezeigten Art findet man jedoch nur bei sehr reinen Halbleitern (Eigenleitung). Durch den Einbau von Fremdatomen in das Gitter entstehen zusätzliche Energieniveaus, nämlich leere Akzeptorniveaus über dem Valenzband oder besetzte Donorniveaus unter dem Leitungsband. Es entsteht eine sogenannte Störleitung. Wegen der kleineren Energiedifferenz ist dadurch die notwendige thermische Anregungsenergie wesentlich geringer. Dieser Effekt beeinflußt die Kurve vor allem bei tieferen Temperaturen, wo die Eigenleitung noch klein ist.

3.6.4 Meßprinzip und Apparatur

3.6.4.1 Meßprinzip

Die Leitfähigkeitsmessungen wurden nach der Vierpunktmethode ausgeführt (38). Dabei wird mit vier spitzen Metallsonden, die in gleichen Abständen und in einer Linie angeordnet sind, die glatte Oberfläche der zu untersuchenden Probe kontaktiert.Durch die äußeren Sonden wird ein konstanter Gleichstrom geschickt. An den beiden inneren Sonden wird das entstandene Potential gemessen.
Für die Stärke einer Punktquelle q auf einer großen ebenen Fläche erhält man bei Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes (39):

$$q = I\varrho/2\pi$$

Bei gleichem Sondenabstand S gilt für die Potentialdifferenz zwischen den inneren Sonden:

$$U = q/S$$

Folglich berechnet sich der spezifische Widerstand zu:

$$\varrho = U \cdot 2\pi \cdot S/I$$

Diese Gleichung ist nur für unendlich große Oberflächen voll gültig. Der Fehler bleibt jedoch $< 1\%$, solange der Abstand der äußeren Sonden von den Grenzen der Flächen größer als der doppelte Einzelsondenabstand ist (40).

3.6.4.2 Apparatur

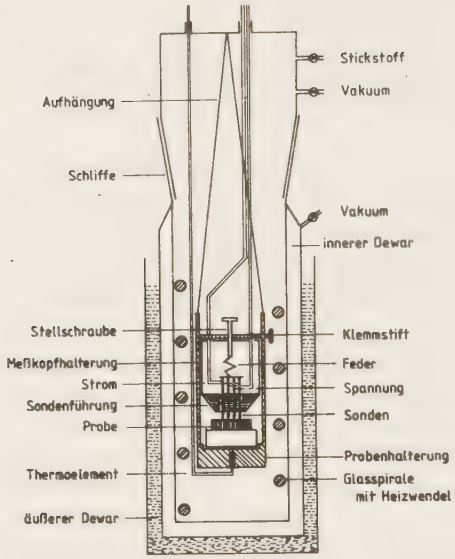


Abb. 14

Schematische Darstellung
der Leitfähigkeitsapparatur

Ich verwendete für die Messungen einen Meßkopf der Firma Alessi-Industries (Palo Alto,Calif.). Die Wolfram-Sonden waren federnd gelagert; der Auflagedruck konnte über diese Feder eingestellt werden. Der Nadelabstand betrug 0,063 cm. Der Meßkopf war in einer Führung aus Kupfer angebracht, um ein Verkanten zu vermeiden. Der Probenträger war mit dieser Führung starr verbunden. Der Meßkopf wurde mit einem Klemmstift fixiert. An der Stellschraube wurde der Auflagedruck solange erhöht, bis eine konstante Spannung erreicht wurde.

Für alle Spannungs- und Strommessungen diente ein Multimeter der Firma Fluke. Der Spannungsmeßteil dieses Gerätes hat einen Innenwiderstand von 1GΩ, so daß diese Messungen praktisch stromlos erfolgen. Es konnte also auf Kompensationsmessungen verzichtet werden. Alle Untersuchungen wurden mit Umpolen von Strom bzw. Spannung durchgeführt, um mögliche Thermospannungen auszuschalten, die die gleiche Größe wie die zu erwartenden Meßwerte hätten. Bei jedem Temperaturpunkt wurde bei mehreren Stromstärken die Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes überprüft.

Die Apparatur (41) bestand aus einem doppelwandigen Glasgefäß. Die Kühlung erfolgte von außen mit flüssigem Stickstoff.Geheizt wurde innen mit einer Heizwendel, die in eine Glasspirale eingezogen worden war. Um ein Eindringen von Luftfeuchtigkeit und ein Vereisen der Proben bei tiefen Temperaturen zu verhindern, wurde die Apparatur vor der Messung evakuiert und anschließend langsam Stickstoff durchgeleitet.
Die Temperaturregelung erfolgte über ein Eisen-Konstantan-Thermoelement, das mit einem Thyristor verbunden war. Die Temperatureinstellung dauerte zwischen 15 und 20 Minuten. Die Abweichung betrug $\pm$ 10 K. Zu Beginn und Ende jeder Messung wurde die Thermospannung mit dem Multimeter gemessen, dazwischen wurde die Temperaturkonstanz mit einem Schreiber kontrolliert.
Mit der beschriebenen Apparatur konnte im Bereich von 100-360 K gemessen werden. Der Meßkopf ließ keine höhere Temperatur ratsam erscheinen.

3.6.5 Überprüfung deß Meßkopfes

Die Funktionsfähigkeit des Meßkopfes wurde an drei polierten Scheiben aus dotiertem Silicium mit bekannten spezifischen Widerständen getestet.

Tabelle 2

Spezifische Widerstände von Eichproben bei Raumtemperatur

Probe	ρ_{th} (Ωcm)	ρ_{ex} (Ωcm)	σ_{ex} (Ωcm)$^{-1}$
Si	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$1,11 \cdot 10^{-1}$	9,01
Si	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,48 \cdot 10^{-2}$	$6,76 \cdot 10^{1}$
Si	$9,0 \cdot 10^{-3}$	$1,80 \cdot 10^{-2}$	$5,56 \cdot 10^{1}$

Die experimentell ermittelten Widerstände sind durchwegs etwas größer, doch hielten sich die Abweichungen im Rahmen der zu erwartenden Fehler. Für die Si-Proben war das Ohmsche Gesetz erfüllt.

3.7 ESCA-Spektroskopie (XPS)

Einige ausgewählte Proben der BNC_x-Phasen aus der Pyrolyse von B- und N-Triphenylborazin wurden mit Hilfe der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) untersucht, um Informationen über den Bindungszustand zu erhalten.
Die ESCA-Spektroskopie beruht auf der Auslösung von Photoelektronen aus inneren Schalen von Atomen oder Ionen bei der Einwirkung von Röntgenstrahlen bekannter Energie $h\nu$.
Die Bindungsenergie eines herausgeschlagenen Elektrons ergibt sich aus (42) (43)

$$E_{bind.} = h\nu - E_{kin.} - \Phi_{Sp} - C$$

wobei $h\nu$ die eingestrahlte Energie der Röntgenstrahlen darstellt und $E_{kin.}$ die kinetische Energie des aus der Probe herausgelösten Elektrons. Mit dem Term Φ_{Sp} wird die sogenannte Austrittsarbeit des Spektrometers berücksichtigt, welche bei Festkörperproben eine Rolle spielt. C ist ein Korrekturfaktor für Aufladungseffekte der Proben, die ebenfalls zu Verschiebungen der registrierten Peaks führen können.
Die ESCA-Spektren wurden an einem XP-Spektrometer ES 100 der Firma AEI Scientific Apparatus Limited England aufgenommen.§ Dabei wurde Al K_α-Strahlung ($h\nu$ = 1486,6 eV) verwendet bei Drücken von $< 10^{-6}$ mbar.
Für die Auswertung der Spektren wurden alle Peaks auf die kinetische Energie des mit aufgenommenen C_{1s}-Peaks bezogen. Für die kinetische Energie dieses C_{1s}-Peaks, der vom Pumpenöl herrührt (Polyphenyläther) wurde ein Wert von 1202,0 eV eingesetzt (interner Pumpenölstandard). Da die Bindungsenergie $E_{bind.}$ eine Funktion der Gesamtladungsdichte an dem betreffenden Atom ist, können durch die genaue Erfassung von $E_{bind.}$-Verschiebungen an einem oder mehreren Atomen in einer Reihe analoger Verbindungen Rückschlüsse auf die elektronische Umgebung von Atomen, bzw. die Ladungsverteilung in Molekülen gezogen werden. Dabei hat eine zunehmend positive Ladungsdichte kleinere kinetische Energien und größere Bindungsenergien, eine zunehmend negative Ladungsdichte dagegen höhere kinetische Energien und niedrigere

§ Herrn Dr. B. Terecki danke ich für die Aufnahme der XPS-Spektren.

Bindungsenergien zur Folge. Ziel dieser Untersuchungen ist es, die chemischen Verschiebungen an B,C und N (B_{1s},C_{1s},N_{1s}) zu messen, um Aussagen über die Umgebung dieser Atome im Gitter machen zu können.
Um die elektrostatische Aufladung der Proben zu verhindern, wurde eine leitende Verbindung zwischen der Probe und dem Probenträger mit Hilfe von Leitsilber hergestellt. Dazu wurde eine dünne Schicht Leitsilber auf den Probenträger aufgetragen und gleich danach die verriebene Probe gleichmäßig darauf verteilt.
Die XP-Spektroskopie löst nur Photoelektronen aus oberflächennahen Schichten (~30 Å) aus und erlaubt dadurch Aussagen über die Natur der Oberflächenbeschaffenheit.

3.8 Messung der katalytischen Aktivität bei der Oxidation einer wässrigen SO_2-Lösung.

Die Oxidation von H_2SO_3 bietet die Möglichkeit, die katalytische Aktivität der BNC_x-Phasen zu verfolgen. Die Reaktion läuft bei 20°C ohne Katalysator nur langsam, dagegen an einem Katalysator mit meßbarer Geschwindigkeit ab und läßt sich durch Messung der Leitfähigkeit leicht verfolgen.
Gemessen wurde die Leitfähigkeitsänderung bei der Oxidation einer wässrigen SO_2-Lösung mit Sauerstoff nach einer von Kurth (44) beschriebenen Anordnung (siehe Abb.15).

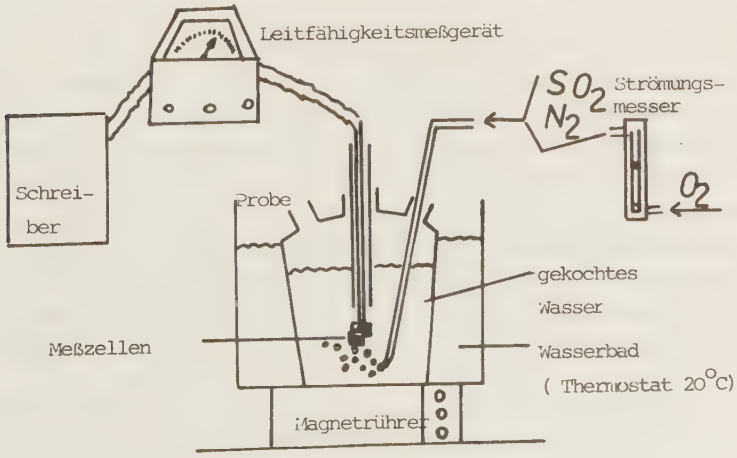


Abb. 15 Apparatur zur Messung der katalytischen Aktivität

SO_2 liegt in wässriger Lösung zum Teil in Form von schwefliger Säure vor:

$$SO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2SO_3$$

Sie dissoziiert in :

$$H_2SO_3 \xrightarrow{k_1} H^+ + HSO_3^- \qquad pk_1 = 1{,}81$$

$$HSO_3^- \xrightarrow{k_2} H^+ + SO_3^{2-} \qquad pk_2 = 6{,}99$$

Da k_2 sehr klein ist, fällt die zweite Dissoziationsstufe kaum ins Gewicht. Bei vollständiger Oxidation mit Sauerstoff sollte nur noch Schwefelsäure vorhanden sein, die dissoziiert ist in:

$$H_2SO_4 \xrightarrow{k_1} H^+ + HSO_4^- \qquad pk_1 = -3$$

$$HSO_4^- \xrightarrow{k_2} H^+ + SO_4^{2-} \qquad pk_2 = 1{,}92$$

Am Ende der Reaktion ist H_2SO_4 praktisch vollständig in $2H^+ + SO_4^{2-}$ dissoziiert (bei der verwendeten Konzentration). Nach Berechnungen von Kurth (44) dürfte die beobachtete Zunahme der Leitfähigkeit im Laufe der Oxidationsreaktion hauptsächlich auf die zusätzlich entstehenden Protonen aus der zweiten Dissoziationsstufe der Schwefelsäure zurückzuführen sein.
Die Aktivität einer Probe ist dadurch bestimmt, wie sie die Oxidation der schwefligen Säure zur Schwefelsäure katalysiert. Sie kann man durch den zeitlichen Verlauf der Leitfähigkeitskurve beobachten und durch Bestimmung der Anfangssteigung berechnen. Sie wird in $nMol/m^2 sec$ angegeben (Menge SO_2, die oxidiert wird, bezogen auf m^2 des Katalysators). Die eingewogene Menge der Proben betrug zwischen 1-1,5g.
Um die Aktivität in bezug zur spezifischen Oberfläche der BNC_x-Phasen zu setzen, wurde diese nach der Tieftemperatur-Stickstoff-Adsorption nach Brunauer, Emmett und Teller (BET) (45) bestimmt. Ihre Anwendung ist in der Praxis zeitraubend und setzt die Verwendung einer Hochvakuumapparatur voraus. Freundlicherweise stand im Arbeitskreis von Prof. Boehm ein Areameter der Firma Ströhlein zur Verfügung, die die Bestimmung spezifischer Oberflächen liefert, die innerhalb weniger Prozente mit den Standard-BET-Werten übereinstimmt. Diese Methode beruht auf einem Verfahren von Haul und Dümbgen (46).
Das Areameter besteht aus zwei Glasgefäßen, einem Adsorptionsgefäß mit der Probe und einem Vergleichsgefäß, beide von gleichem Volumen und mit Stickstoff von Atmosphärendruck

gefüllt. Die Adsorption des Stickstoffs bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs bewirkt einen Druckunterschied zwischen den beiden Gefäßen, der an einem Differentialmanometer gemessen wird. Aus der Druckdifferenz sowie dem Absolutdruck kann die von der Probe adsorbierte Stickstoffmenge berechnet werden.

3.9 Untersuchung der Oberfläche mit dem Rasterelektronenmikroskop (47)

Die von einer Elektronenquelle emittierten Elektronen (Energie 5-30 keV) werden von mehreren Linsen fokussiert. Mit der so erzeugten Elektronensonde (Durchmesser etwa 100 Å) wird das Objekt abgetastet. Am Auftreffort werden z.B. Sekundärelektronen erzeugt, die von einem Detektor registriert werden. Zu einer Abbildung gelangt man auf folgende Weise: mit Hilfe von Ablenkspulen wird der Elektronenstrahl zeilenrasterartig über die Probe gelenkt. Synchron dazu läuft der Elektronenstrahl einer Fernsehröhre über deren Bildschirm. Die Helligkeitssteuerung dieser Röhre erfolgt durch das verstärkte Sekundärelektronensignal. Der Abbildungsmaßstab ergibt sich aus dem Verhältnis der auf dem Bildschirm und auf der Probe abgetasteten Flächen und kann durch Veränderung der Spannung der Ablenkspulen leicht variiert werden, z.B. entspricht bei 10000 facher Vergrößerung bei einem 10x10 cm großen Bildschirm mit 1000 Zeilen ein Zeilenabstand von 0,1mm einer Strecke auf dem Objekt von 100 Å.
Die Vergrößerung läßt sich stufenlos von ungefähr 5:1 bis 200 000:1 variieren. Das Rasterelektronenmikroskop zeichnet sich durch eine außergewöhnliche Tiefenschärfe aus. Bei niedrigen Vergrößerungen (etwa 5-100 fach) können Höhenunterschiede von einigen Millimetern und bei hohen Vergrößerungen (etwa 10 000-200 000 fach) von einigen µm scharf abgebildet werden. Die hervorragende Schärfentiefe macht das Rasterelektronenmikroskop für die Untersuchung von Oberflächen mit ausgeprägter Topographie besonders geeignet.
Um Aufladungen der Proben zu vermeiden, wurden sie prophylaktisch mit Gold bedampft.
(siehe Abb.16)

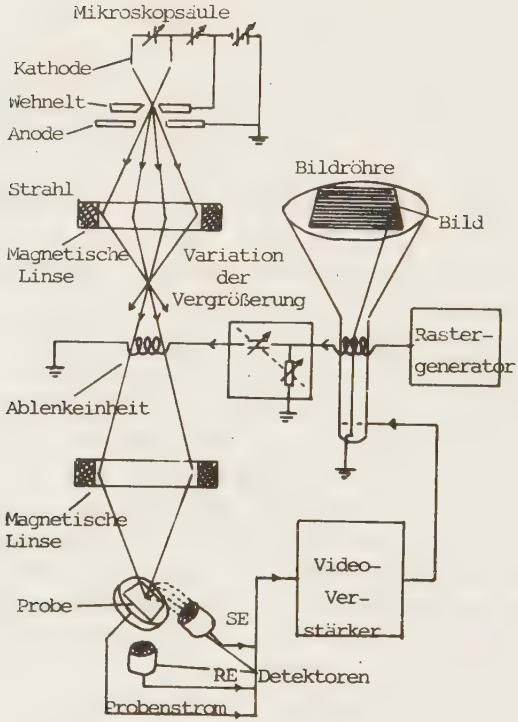


Abb. 16 Prinzipieller Aufbau und Wirkungsweise des Rasterelektronenmikroskops (REM).

3.10 Bestimmung der Teilchengröße (48)

Scharfe Interferenzen sind ein Zeichen für Kristalle, die eine einheitliche Gitterkonstante aufweisen, deren Gitter also weitgehend frei von Gitterstörungen sind. Sind die Interferenzen verbreitet, so können dafür folgende Ursachen maßgebend sein:

1) Die Kristallite geben infolge ihrer Kleinheit (10-2000 Å) zu Linienverbreiterung Anlaß.
2) Die einzelnen Kristallite haben infolge von Baufehlern oder von Gitterverzerrungen uneinheitliche Gitterparameter.

Für den ersten Fall geht eine einfache Lösung auf P.Scherrer zurück:

$$\beta = \frac{K \cdot \lambda}{h \cdot \cos \Theta}$$

Danach nimmt die integrale Breite β der Interferenzlinien umgekehrt proportional der Kristallitdicke h senkrecht zur Netzebene zu. Außerdem hängt sie von der Wellenlänge λ und cos Θ, sowie einer kristallformbedingten Konstanten K ab. In guter Näherung kann man mit K=1 für unbekannte Kristallitform rechnen.

Zur Eliminierung der instrumentellen Einflüsse auf die Breite der Interferenzlinien kann man so vorgehen, daß man zum Vergleich eine ungestörte Probe großer Kristallitdicke (Graphit) mißt. Dabei kann man erwarten, daß $\beta_{exp.} = \beta_{instr.}$. Für die Berechnung der Teilchengröße der Proben wurde die Formel $\beta^2_{Kristallit} = \beta_{exp.} - \beta_{instr.}$ eingesetzt.

Die Fläche unter den Kurven wurde durch Ausschneiden und Wiegen der Beugungskurven bestimmt.

3.11 Röntgenfluoreszenzanalyse (49)

Da schon einige Röntgenaufnahmen Verunreinigungen von β-SiC, möglicherweise Fe_3B und Fe_3Si ergeben hatten, wurden einige Proben der BNC_x-Phasen mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzanalyse untersucht, um auch noch Spuren von Verunreinigungen nachzuweisen.

Den Aufbau eines Gerätes zeigt schematisch Abb.17. Die primäre Strahlung einer Röntgenröhre (Anodenmaterial Wolfram) regt die Elemente in der Probe zur Fluoreszenz an. Die entstehende sekundäre Röntgenstrahlung wird an einem Analysatorkristall zerlegt, wobei der entsprechende Ablenkungswinkel mit einem Goniometer gemessen wird. Ein Zählrohr registriert die Intensität der abgelenkten Strahlung. Es bewegt sich mit doppelter Winkelgeschwindigkeit wie der Kristall auf dem Meßkreis.

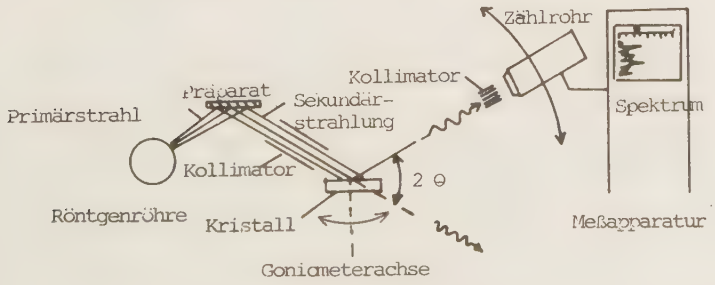


Abb. 17 Schematische Darstellung einer Röntgenfluoreszenzanlage

Die Bestimmung der Wellenlänge der entstehenden Röntgenstrahlung ermöglicht eine Identifizierung der vorhandenen Elemente. Die Intensität der Strahlung ist zwar dem Mengenanteil des Elements in der Probe proportional, doch beeinflussen sich die verschiedenen Atome gegenseitig. Für quantitative Analysen ist es daher notwendig, Eichkurven aufzunehmen, oder rechnerische Korrekturen durchzuführen. In meinem Fall wurde darauf verzichtet.

Als Analysatorkristall wurden verwendet:
LiF (2d = 4,028 Å) besitzt ein sehr hohes Reflexionsvermögen, verbunden mit einer ziemlich guten Auflösung. Gebräuchlicher Kristall für alle Elemente von ^{20}Ca bis ^{92}U.
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (2d = 15,185 Å, Reflexionsebene (020)) besitzt ein mittleres Reflexionsvermögen. Erfaßt die Spektren der leichten Elemente von Element ^{11}Na an.
Die Proben befanden sich im Vakuum, um die starke Absorption der langwelligen Strahlung zu unterdrücken.

4. Ergebnisse

4.1 Umsetzung von salzartigen Ausgangsverbindungen

Tabelle 3
Verwendete Chemikalien

Substanz	Hersteller	Reinheitsgrad
B_2O_3	Merck	zur Analyse
Na_2CN_2	Fluka	prakt.
Al_4C_3	Roth	prakt.
AlN	Starck	Vak. Qual.
AlB_{12}	Starck	Vak. Qual.

4.1.1. Umsetzung von B_2O_3 mit Na_2CN_2

Da bei genau stöchiometrischer Umsetzung nach $B_2O_3 + Na_2CN_2 \longrightarrow$ 2 BN + Na_2CO_3 (5O) ausschließlich hexagonales Bornitrid entstand, wurde bei den folgenden Ansätzen mit dreifachem Überschuß von Na_2CN_2 gearbeitet nach der vereinfachten Gleichung:

$$B_2O_3 + 3Na_2CN_2 \longrightarrow 2BNC_x + y\ CO,\ CO_2 + N_2 + Na_2O \ldots\ldots\ldots$$

Die Reaktion setzte bei 800°C ein, erkennbar an der Gasentwicklung am Blasenzähler. Die Glühdauer betrug 24 Stunden, die Glühtemperatur 1500°C (Abb.7).

Das harte weißgraue Produkt, das mit konzentrierter NaOH und H_2O ausgekocht und anschließend getrocknet wurde, fühlte sich schmierig an.

Analyse:	B: 42,8 %(§)	theor.: B in BN : 43,56%
	N: 53,9 %	N in BN : 56,44%
Schwarzer Rückstand	: 1,9 %	
	Σ 98,6 %	

R. Schmid hat in seiner Diplomarbeit (29) die Bildung einer BNC_x-haltigen Phase angenommen. Die Analyse deutet aber auf die Entstehung von Bornitrid hin. Die genaue Auswertung der linienreichen Pulveraufnahme ergab, daß sich ein Gemisch aus Bornitrid,

§ Die Analysenwerte in dieser Arbeit sind in Gewichtsprozent angegeben.

Korund und α- Cristobalit gebildet hatte. Bei den stark reduzierenden Bedingungen, die bei der Reaktion geherrscht haben müssen, sind offenbar α-Al_2O_3 aus dem Korundtiegel und SiO_2 aus dem Pythagorasrohr über die Gasphase transportiert worden und haben sich im Reaktionsprodukt abgeschieden. Die Analyse zeigt, daß diese Verunreinigungen nur wenig ins Gewicht fallen können.

4.1.2 Umsetzung von Al_4C_3, AlN und AlB_{12} nach folgendem Schema:

$$Al_4C_3 + AlN + 1/12\ AlB_{12} \longrightarrow ? \xrightarrow{NaOH} BNC_x + NaAl(OH)_4$$

Die Umsetzung erfolgte wieder im Silitrohrofen bei 1500°C unter Argon. Die Reaktionsdauer betrug 24 Stunden. Das erkaltete Produkt wurde je zwei Stunden mit Konz. NaOH und konz. HCl aufgearbeitet. Danach wurde abfiltriert, gewaschen, getrocknet. Das graue, silbrig glänzende Produkt brachte folgende Analyse:

	B : 20,1 %	
	N : 25,5 %	
schwarzer Rückstand	: 52,2 %	: C, α-Al_2O_3, α-Cristobalit
	$\sum$ 97,8 %	

Die Pulveraufnahme zeigt aber nur die Linien von α-Al_2O_3 und α-Cristobalit. Nach der Analyse zu schließen, könnte sich durchaus ein Produkt der Zusammensetzung BNC_x gebildet haben. Da aber diese unter der Stereolupe einheitlich aussehende Phase selbst nach zweitägigem Tempern bei 1500 °C röntgenamorph bleibt und eine Abtrennung von Al_2O_3 und SiO_2 mit chemischen Mitteln schwierig, wenn nicht gar unmöglich ist, wurde auf weitergehende Ansätze in dieser Richtung verzichtet. Der recht rätselhafte SiO_2-Gehalt der Probe kann nur über eine Transportreaktion aus dem Pythagorasrohr stammen. Auch eine Verringerung des Al_4C_3-Gehalts der Ausgangsverbindungen brachte keine Änderung des Produkts.

4.2. Thermolyse von Boranaddukten in der Eisenbombe

Für die Thermolyse wurden folgende Boranaddukte eingesetzt:

Tabelle 4
Verwendete Chemikalien

Substanz	Hersteller	Reinheitsgrad
Tertiärbutylaminboran $BH_3 \cdot N$+	Fluka	prakt.
Trimethylaminboran $BH_3 \cdot N(CH_3)_3$	Fluka	prakt.
Dimethylaminboran $BH_3 \cdot N(CH_3)_2H$	Bayer	ohne Angabe

Die im Vakuum (10^{-3}mbar) entgasten Ausgangsverbindungen wurden bei den ersten Versuchen in Quarzampullen unter Argon oder im Vakuum abgeschmolzen und langsam in einem Eisenschutzrohr im Trockenschrank auf maximal 200°C aufgeheizt. Trimethylaminboran und Dimethylaminboran überstanden diese Prozedur nicht; Tertiärbutylaminboran explodierte im Ofen bei Temperaturen zwischen 250°C und 300°C. Auch Bombenrohre aus Duran hielten dem Innendruck nicht stand und explodierten.
Daraufhin wurde eine andere Methode gewählt. Die Boranaddukte wurden nun in offenen Quarzampullen unter Argon in Eisenbomben eingeschweißt (siehe Abb.9). Der Dampfdruck der Boran-Amin-Addukte war bei Raumtemperatur bereits so groß, daß sie beim Zuschweißen mit grüner Flamme verbrannten. $BH_3 \cdot N(CH_3)_2H$ (Fp: 35°C) konnte deshalb nicht pyrolysiert werden. $BH_3 \cdot N$+ und $BH_3 \cdot N(CH_3)_3$ wurden im Laufe eines Tages auf 400°C (~0,5°/min.) und anschließend zwei Tage auf 1000°C aufgeheizt. Der größte Teil des eingesetzten Produkts (~80% bezogen auf die Einwaage) war abgedampft. Die Produkte sahen heterogen aus und enthielten pechartige Bereiche und schwarze Kristallite.
Das Produkt aus der Pyrolyse von $BH_3 \cdot N(CH_3)_3$ war röntgenamorph, auf eine Analyse wurde verzichtet.
Das Produkt aus der Pyrolyse von $BH_3 \cdot N$+ zeigt zwei breite Linien mit einem d-Wert von 3,37 Å (002) und 2,16 Å (100), die auf die Entstehung von turbostratischem Bornitrid hinweisen, da die Interferenz (100) zu höheren Winkeln nur

langsam abfällt.

Analyse:

B: 30,1 %	}	KOH-Aufschluß
N: 38,4 %	}	KOH-Aufschluß
Schwarzer Rückstand : 33,9 %	}	KOH-Aufschluß
H: 1,0 %		Verbrennungsanalyse
Σ 103,4 %		

Um durch "Verdünnen" des Reaktionsmediums die Gefahr einer Explosion zu verringern, bzw. zu prüfen, ob eine Reaktion mit Bornitrid zustande kommt, wurde $BH_3 \cdot N(CH_3)_2H$ mit BN im Verhältnis 1:1 unter Argon verrieben und auf 1000°C erhitzt. Das heterogene Produkt enthält keine zusätzlichen Linien, außer denen des Bornitrids und wurde nicht näher untersucht.

4.3. Umsetzungen von B_2O_3 oder $B(OH)_3$ mit Harnstoff bzw. Urotropin und einer Kohlenstoff liefernden Komponente.

Tabelle 5
Verwendete Chemikalien

Substanz	Hersteller	Reinheitsgrad
$B(OH)_3$	Fluka	puriss.
$CO(NH_2)_2$	Merck	reinst
$(CH_2)_6N_4$	Merck	reinst
$C_6H_{12}O_6$	Merck	wasserfrei für bioch.Zwecke
Pyromellitsäure	Roth	purum, > 98%
Mellitsäure	Roth	purum, ≥ 99%

4.3.1. Umsetzung von B_2O_3 mit Urotropin

Analog zur Bornitridsynthese aus $B(OH)_3$ oder B_2O_3 und organischen Stickstoffverbindungen (z.B. Harnstoff, Melamin, Guanidin (51) in NH_3 oder N_2-Atmosphäre wurde versucht, B_2O_3 und Urotropin nach der Gleichung: $2\ B_2O_3 + (CH_2)_6N_4 \rightarrow 4\ BNC_{1,5} + 6\ H_2O$ in einem N_2-Strom bei 1000°C umzusetzen. Da Urotropin unter 300°C sublimiert, wurde die Reaktion 12 Stunden bei 270°C ohne Gasstrom belassen und anschließend bei laufendem N_2-Strom innerhalb von weiteren 12 Stunden auf 1000°C erhitzt (2d).

Analyse:

B: 43,8 %	
N: 32,9 %	
Schwarzer Rückstand : 21,6 %	
Σ 98,3 %	

Die Röntgenaufnahme enthielt drei Linien, die B_2O_3 und Kohlenstoff zugeordnet werden konnten. Das flüchtige Urotropin war also aus der Reaktion zum größten Teil entfernt worden. Bei der Verwendung von Borsäure, die ja schon bei niedrigerer Temperatur Wasser abspaltet, konnten nur winzige Mengen einer glasartigen Substanz isoliert werden. Auch bei späteren Versuchen mit äthyliertem Urotropin und B_2O_3 bzw. $B(OH)_3$ entstanden keine kristallinen Produkte. In einer abgeschmolzenen Eisenbombe entstand allerdings in einem Ansatz kristallines BN.

4.3.2. Umsetzung von B_2O_3, Harnstoff und Glucose

Ebenfalls analog zur Bornitridsynthese wurden B_2O_3, Harnstoff und Glucose als Kohlenstoff liefernde Komponente im Verhältnis 1:1:1 bei 1300°C unter N_2-Strom umgesetzt. Das Reaktionsprodukt ist eine schwarze, glänzende aufgeblähte Masse, die Ähnlichkeit mit $Hg(SCN)_2$ (Pharaoschlange) besitzt. Die Analyse ergibt folgende Werte:

	B: 24,2 %	
	N: 31,5 %	
Schwarzer Rückstand	: 35,1 %	
	H: 3,6 %	Verbrennungsanalyse
	Σ 94,4 %	
	Rest: 5,6 %	

Die Analyse zeigt, daß das Produkt beträchtliche Mengen Wasserstoff und Sauerstoff (Differenz zu 100%) besitzt. Das Produkt ist unter der Stereolupe heterogen. Die Pulveraufnahme zeigt vier Linien, von denen eine breite dem BN zugeordnet werden kann, die drei anderen können nicht zugeordnet werden.

4.3.3. Umsetzung von B_2O_3, Harnstoff und Pyromellitsäure

Die Reaktion von B_2O_3 und Pyromellitsäure (2:1) und variablen Harnstoffmengen ($n \geqslant 3$) erfolgte bei 1300°C im N_2-Strom. Den Ansätzen lag die Idee zugrunde, daß durch eine aromatische Tetracarbonsäure zum einen eine kohlenstoffliefernde Komponente vorhanden sein sollte, die durch die Stabilität des Benzolringes bei hohen Temperaturen besser kristalline Produkte liefern sollte, und zum anderen, daß aus Pyromellitsäure und Harnstoff

eine zweidimensionale Vernetzung schon bei niedriger Temperatur zustande kommen sollte, die dann bei höherer Temperatur mit Boroxid in geeigneter Weise weiterreagieren sollte. Der Gedankengang sollte auch für Mellitsäure anstelle von Pyromellitsäure gültig sein.
Die Pulveraufnahme der Umsetzung von B_2O_3, Harnstoff und Pyromellitsäure zeigt vier Linien, davon können zwei dem B_2O_3 und eine Bornitrid zugeordnet werden. Das Produkt ist heterogen, analytisch wird mehr Bor als sonst gefunden.

Analyse:	B: 40,5 %	
	N: 32,7 %	
grauer Rückstand	: 25,9 %	
	H: 0,8 %	
	Σ 99,9 %	

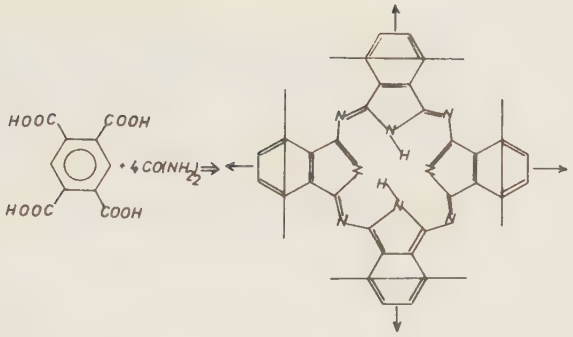
4.3.4 Umsetzung von B_2O_3, Harnstoff und Mellitsäure

Mellitsäure, B_2O_3 und Harnstoff wurden im Verhältnis 1:3:6 unter Stickstoff verrieben und im Gasstrom bei 1300°C erhitzt. Das Präparat ist wie beim vorigen Ansatz nicht einheitlich, es besteht aus mattschwarzen Brocken, die unter der Stereolupe erkennbar mit einer weißen Substanz überzogen sind. Die Pulveraufnahme zeigt nur zwei Linien von Bornitrid und eine sehr breite Schwärzung, bei einem d-Wert von 5,07 Å, der auf ein ganz anders geartetes Polymeres hinweist.

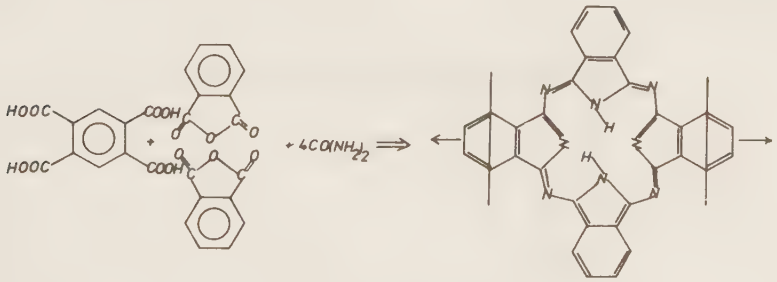
Analyse	B: 35,2 %	
	N: 30,4 %	
schwarzer Rückstand	: 32,6 %	
	Σ 98,2 %	

4.3.5 Darstellung von polymeren Phthalocyaninen und beabsichtigte Umsetzung mit B_2O_3

Die zweidimensional vernetzten Polymeren sollten nach folgendem Schema entsprechend der technischen Phthalocyanin- Synthese dargestellt werden:



bzw. eindimensional aus
Pyromellitsäure + Phthalsäureanhydrid + Harnstoff (1:2:4) (86)



Die Umsetzung erfolgte in Eisenbomben bei 300°C, bzw. unter einer $ZnCl_2$-Schutzschmelze. Alle Produkte waren heterogen und die Werte der Verbrennungsanalysen (C,H,N) nicht zu interpretieren. Daher wurde auf die weitere Umsetzung mit B_2O_3 verzichtet.

4.4 Thermolyse von Tetraalkylammoniumtetraphenyloboraten in der Eisenbombe (84)

Substanz	Hersteller	Reinheitsgrad
Tetramethylammoniumchlorid	Fluka	purum
Tetrabutylammoniumjodid	Fluka	puriss.
Natriumtetraphenyloborat	Fluka	puriss.

Zur Darstellung der Tetraalkylammoniumtetraphenyloborate wurden die Ausgangsverbindungen (Tetramethylammoniumchlorid,bzw. Tetrabutylammoniumjodid und Natriumtetraphenyloborat) in Wasser

gelöst, gefällt, halogenfrei gewaschen und über P_2O_5 bei 10^{-3}mbar längere Zeit getrocknet.
Die Salze wurden zwei Tage in einem Korundtiegel in der Eisenbombe bei 1000°C (Aufheizgeschwindigkeit $\sim 1^{\circ}$/min.) pyrolysiert. Es resultierten in beiden Fällen einheitlich aussehende, aufgerollte Blättchen, die metallisch hell glänzten. Die Analyse ergibt nach der Pyrolyse folgende Werte für:

Tetramethylammoniumtetraphenyloborat

B: 3,1 %
N: 3,2 % } KOH-Aufschluß

schwarzer Rückstand : 92,2 %
H: 0,3 % Verbrennungsanalyse

Σ 98,8 %

$\Longrightarrow BN_{0,78}C_{26,43} \approx BNC_{34}$

Tetrabutylammoniumtetraphenyloborat

B: 2,4 %
N: 2,5 %

schwarzer Rückstand : 94,0 %
H: 0,3 %

Σ 99,2 %

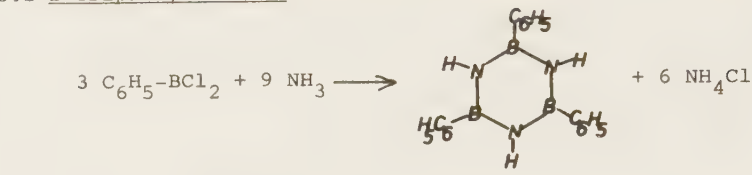
$\Longrightarrow BN_{0,82}C_{35,71} \approx BNC_{44}$

Die Pulveraufnahmen zeigen wie auch die Guinieraufnahmen nur zwei sehr diffuse schwache Linien bei d= 3,60 Å und 2,07 Å. Unter der Stereolupe entnahm ich den Proben mg-Mengen von besonders gut kristallisiert scheinendem Material. Diese Pulveraufnahme aus dem BNC_{44}-Ansatz enthält aber wieder Korundlinien und zusätzlich einige starke, die nicht indiziert werden konnten. Die neun stärksten Linien der entsprechenden Auslese des BNC_{34}- Ansatzes lassen sich orthorhombisch indizieren mit a= 4,98 Å, b= 4,58 Å und c= 3,84 Å.
Da der C-Gehalt der Proben zwischen 90-95% liegt, lag der Verdacht nahe, daß molekulare Einheiten mit einem Molekulargewicht von $\approx$500 wie in kondensierten Aromaten vorliegen. Dr. Schmidt

(Institut für org. Chemie der LMU) versuchte freundlicherweise diese Präparate mit 1,2,4-Trichlorbenzol (bei 214°C) bzw. siedendem Pyren (bei 400°C) zu extrahieren. Es gelang aber weder, Moleküle herauszulösen, noch solche in einem Quarzrohr an der HV überzudestillieren.
Beim Versuch, $FeCl_3$ in " BNC_{44}" bei 300°C in der Duranampulle einzulagern, wurde $FeCl_3$ wahrscheinlich quantitativ zu $FeCl_2$ reduziert. Die Aufnahme enthält nämlich keine $FeCl_3$-Linien mehr, auch kommen die Restlinien nicht für eine Einlagerungsstufe in Frage. Die beiden diffusen Linien des "BNC_{44}" sind verschwunden, vier neue Restlinien können eindeutig $FeCl_2.2H_2O$ zugeordnet werden.

5. Darstellung von substituierten Borazinen

5.1 B-Triphenylborazin



158,82 17,03 308,79 53,49

B-Triphenylborazin wurde nach der Angabe im Gmelin (52) und (53) hergestellt. Als Reaktionsgefäß diente ein 1l Dreihalskolben, der mit einem Gaseinleitungsrohr, einem Rückflußkühler mit Trockenrohr und einem heizbaren Magnetrührer versehen war. Unter N_2-Atmosphäre wurden 200 ml absolutes Benzol direkt in den Kolben destilliert. Es wurden 18,23 g (114,8 mmol) C_6H_5-BCl_2 (hergestellt im anorganisch-chemischen Praktikum III im Arbeitskreis von Prof. Noeth) hinzugefügt. Die Lösung wurde im Eisbad auf $0^{\circ}C$ abgekühlt. Dem Stickstoffstrom wurde über KOH getrocknetes Ammoniakgas beigemengt und in die gekühlte Lösung unter kräftigem Rühren eingeleitet. Es setzte sofort Adduktbildung (C_6H_5-$BCl_2 \cdot NH_3$) ein, und zugleich trat bereits NH_4Cl-Entwicklung auf, was auf teilweise HCl-Abspaltung schließen läßt (C_6H_5-$BCl_2 \cdot NH_3 \rightarrow C_6H_5$-BCl-$NH_2$ + HCl). Nach einer halben Stunde klärten sich die NH_4Cl-Nebel auf. Das Eisbad wurde gegen ein Wasserbad (Badtemperatur $90^{\circ}C$) ersetzt und die Suspension unter weiterem Rühren eine Stunde unter Rückfluß erhitzt. Dabei wurde weiter NH_3 eingeleitet und es entwickelten sich erneut NH_4Cl-Nebel. Es erfolgte die Trimerisierung unter HCl-Abspaltung. Die NH_3-Einleitung wurde beendet und das Wasserbad entfernt. Nach dem Abkühlen wurde das in Benzol gelöste Borazin mittels einer Schlenkfritte unter Stickstoff von dem weißen NH_4Cl-Niederschlag abgetrennt. Das NH_4Cl, das sehr viel Lösungsmittel zurückhielt, wurde mit insgesamt 75 ml Benzol in kleinen Portionen ausgewaschen. Das Benzol wurde unter Normaldruck abdestilliert ($75,5\ ^{\circ}C$) und das kristalline Produkt an der Hochvakuumanlage getrocknet.

Ausbeute: 4,43g (14,3 mmol)≙37,5 %

Schmelzpunkt: 179-182 $^{\circ}C$ (Lit.(54) 180-182 $^{\circ}C$)

Analyse:

	Berechnet	Gefunden	
C	70,01	69,34	Verbrennungs-analyse
H	5,88	6,02	
N	13,61	13,45	
B	10,50	11,23	
	Σ 100,00	Σ 100,04	

Das Massenspektrum bei 70 eV (Anhang) zeigt vor allem den Molekülpeak bei m/e~306-313 und das erwartete Fragmentmuster:

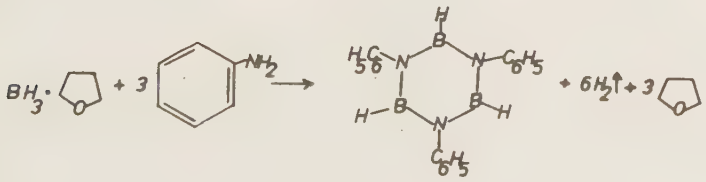
MS (70eV): m/e= 306-313 (100%, M^+, 310ff. sind ^{13}C-Isotopenpeaks), 229-233 (23%, $M^+-C_6H_5$, 233 ist ^{13}C-Satellit), 212-215 (7%, $M^+-C_6H_5-NH_3$), 188-190 (8%, $C_6H_5-B=\overset{+}{N}=B-C_6H_5$), 151-155 (14%, M^{2+} (153-155), $M^+-2C_6H_5$ (152-155), $M^+-C_6H_5-C_6H_6$ (151-154)), 127-129 (27%, $C_6H_5B_2N_2H_2^+$), 114-115,5 (6%, $(M-C_6H_6)^{2+}$), 78 (2%, $C_6H_6^+$), 77 (3%, $C_6H_5^+$), 52 (1%, $C_4H_4^+$), 51 (2%, $C_4H_3^+$), 36/38 (3%, HCl^+)

Das in geringen Mengen vorhandene HCl entsteht möglicherweise aus NH_4Cl, das beim Abfritten fein verteilt in der Lösung geblieben war.

In der Literatur (55) finden sich zum Vergleich folgende massenspektrometrische Daten:

MS (70eV): m/e= 309 (100%, Molekül-Ionenpeak),
232 (38% $(C_6H_5)B_3N_3H_3^+$),
129 (37% $(C_6H_5B_2N_2H_2^+$),
154,5 (0,5%, M^{2+}).

5.2 N-Triphenylborazin



85,95 93,15 308,79 2,02 72,11

N-Triphenylborazin wurde nach den Angaben im Gmelin (56) in Anlehnung an (57)(58) hergestellt. Als Reaktionsgefäß wurde eine Destillationsapparatur mit nachgeschalteter Kühlfalle verwendet. Zu 12,89 g (85,7 ml einer 1,75 molaren Lösung $BH_3 \cdot THF$ (50 mmol) wurden 13,97 g frisch destilliertes Anilin (k_{p10}= 69°C) zugetropft und anschließend langsam erhitzt. Bei 50°C beginnt die Destillation. Die H_2-Entwicklung zeigt sich durch kräftige Bläschenbildung. Die Temperatur wird im Laufe von drei Stunden auf 120°C gesteigert. Zurück bleibt ein farbloses, kristallines Produkt, das an der HV getrocknet wird.

Ausbeute: 14,56 g (472 mmol) ≙ 94,3%

Schmelzpunkt: 157-158°C (Lit. (58) 158°C)

Analyse:

	Berechnet	Gefunden	
C	70,01	68,51	
H	5,88	6,48	Verbrennungs-analyse
N	13,61	13,50	
B	10,50	11,04	
	Σ 100,00	Σ 99,53	

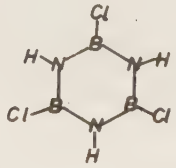
Im Massenspektrum bei 70 eV (Anhang) sieht man folgende Peaks:

MS (70 eV): m/e= 306-313 (100%, M^+, 310 ff. sind ^{13}C-Satelliten), 229-233 (3%, $M^+-C_6H_5$), 204-208 (15%, $M^+-C_6H_5$-BN), 151-155 (8%, M^{2+}(153-155), $M^+-2C_6H_5$(152-155), $M^+-C_6H_5-C_6H_6$ (151-154)), 127-129 (7%, $C_6H_5B_2N_2H_2^+$), 114-115,5 (3%, $M-C_6H_6)^{2+}$, 101-104 (44%, $C_6H_5^+$-BN), 78 (7%, $C_6H_6^+$), 77 (4%, $C_6H_5^+$), 36/38 (3%, HCl^+)

Einige schwache Signale von Verunreinigungen konnten nicht zugeordnet werden. Ein Massenspektrum zum Vergleich ist in der Literatur nicht aufgeführt.

5.3 B-Trichlorborazin

$$\underset{41,05}{CH_3CN} + \underset{117,17}{BCl_3} \longrightarrow \underset{158,22}{CH_3CN \cdot BCl_3}$$

$$3\ CH_3CN \cdot BCl_3 + 3\ NH_4Cl \longrightarrow \underset{183,83}{\text{  }} + 9\ HCl + 3\ CH_3CN$$

158,22 53,49 183,83 36,46 41,05

B-Trichlorborazin wurde nach einer Vorschrift im "Brauer" (59) hergestellt, in der durch Adduktbildung mit Acetonitril ein Entweichen des gasförmigen BCl_3 verhindert wird, wodurch höhere Ausbeuten erreicht werden.

Als Reaktionsgefäß diente ein 1l Dreihalskolben, der mit einem Gaseinleitungsrohr, einem Rückflußkühler mit Trockenrohr und einem heizbaren Magnetrührer versehen war. Darin wurden 26 ml (20,2 g, 492 mmol) gereinigtes Acetonitril in 200 ml trockenem Chlorbenzol gelöst. Unter N_2-Atmosphäre wurde in die gerührte Lösung BCl_3 eingeleitet. Nach einiger Zeit begann die Ausscheidung des unlöslichen Acetonitril-BCl_3-Addukts. Trotz kräftigem Rühren verstopfte das Gaseinleitungsrohr mehrmals, so daß die Adduktbildung erst nach drei Stunden beendet war, was am Austreten des BCl_3 durch das Trockenrohr erkenntlich war.

Das Reaktionsrohr wurde mit 14g (262 mmol) trockenem NH_4Cl (24 h im Trockenschrank bei 100°C) beschickt und die Reaktionsmischung drei Stunden am Rückfluß (Ölbad 150°C) erhitzt. Das Lösungsmittel wurde im Wasserstrahlvakuum abdestilliert.Der rot gefärbte, kristalline Rückstand wurde im Ölpumpenvakuum (0,2 mbar) sublimiert (Ölbad 50°C).

Ausbeute: 14,37g (78,2 mmol) ≙ 89,2% (Lit.(60) 70%)

Ergebnis: Farblose, äußerst feuchtigkeitsempfindliche Kristalle.

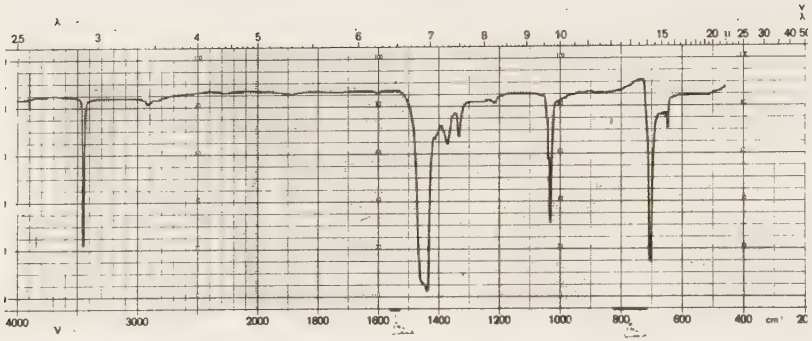


Abb. 18 IR-Spektrum von B-Trichlorborazin

Die IR-Daten entsprechen den Daten für B-Trichlorborazin in der Literatur (61).

Diese Verbindung wurde zum einen synthetisiert, weil sie Einstieg in die Darstellung anderer Borazine durch Umsetzung mit Grignard-Reagentien bietet, und zum anderen ist das Vorprodukt $CH_3CN \cdot BCl_3$ interessant. Von B-Trichlorborazin war ja von vornherein keine BNC_x-Phase zu erwarten, weil es zu pyrolytischem Bornitrid (62) und HCl zerfällt, aber es war aufschlußreich zu erfahren, unter welchen Bedingungen die Umsetzung in der Eisenbombe erfolgen würde.

5.4. Bortrichlorid-Acetonitriladdukt

Reaktionsgefäß, Ansatz und Versuchsdurchführung bis zum Ende der Adduktbildung entsprechen den Angaben bei der Darstellung von B-Trichlorborazin. Das farblose, kristalline Produkt wird in einer Schlenkfritte unter N_2 vom Lösungsmittel befreit und der Sublimation im Ölpumpenvakuum unterworfen (Ölbad 70°C). Große farblose würfelförmige Kristalle, die an feuchter Luft wegen Hydrolyse rauchen (in Übereinstimmung mit den Literaturangaben (63).

Analyse:

	Berechnet	Gefunden
C	15,18	13,75
H	1,91	1,94
N	8,85	8,31
B	6,83	7,05
Cl	67,22	66,53
	Σ 100,00	Σ 97,98

MS (70 eV): m/e= 115-122 (56%,BCl_3^+), 80-85 (100%,BCl_2^+)
45-48 (5%,BCl^+),41 (36%,CH_3CN^+),40 (24%,CH_2CN^+)
39 (8%,$CHCN^+$), 36/38 (12%,HCl^+),39/37 (7%,Cl^+)

Es tritt kein Molekül-Ionenpeak (156-163) auf (siehe Anhang). Das ist aber nicht überraschend, da in der Literatur (64) (65) erwähnt wird, daß das Addukt in der Gasphase nicht existiert, wodurch gezeigt wird, das festes $CH_3CN \cdot BCl_3$ den Großteil seiner Stabilität seiner Kristallgitterenergie verdankt.

5.5. Weitere Borazine

Andere Borazine, die freundlicherweise vom Arbeitskreis von Prof.Dr. Noeth zur Verfügung gestellt wurden, waren:

1) Hexamethylborazin $(CH_3NBCH_3)_3$
2) B-Diphenyl methyl,N-Trimethylborazin
3) B-Dichlorphenyl,N-Trimethylborazin

Sie wurden durch ihr Massenspektrum charakterisiert.

Analyse:

1)

	Berechnet	Gefunden
C	43,76%	42,85%
H	11,02%	10,63%
N	25,52%	25,64%
B	19,70%	19,65%
	100,00%	98,77%

2)

	Berechnet	Gefunden
C	66,54%	63,88%
H	7,68%	7,22%
N	14,55%	13,84%
B	11,23%	11,41%
	100,00%	96,35%

3)

	Berechnet	Gefunden
C	23,38%	25,84%
H	5,89%	6,46%
N	20,45%	20,02%
B	15,78%	15,91%
Cl	34,50%	34,02%
	100,00%	102,25%

5.6 Thermolyse substituierter Borazine

5.6.1 Thermolyse von B-Triphenylborazin in der Eisenbombe

5.6.1.1 Chemische Analyse

Da die Pyrolyse in Quarzampullen infolge des hohen Innendrucks zur Explosion führte, wurde sie in offenen Quarzampullen in der Eisenbombe durchgeführt (siehe Abb.9).
Bei der Pyrolyse bei 450°C nach der Literatur (66), zersetzt sich B-Triphenylborazin nur zu 15% unter Abgabe von Benzol. Die Autoren schlugen folgenden Mechanismus vor:

$$(C_6H_5BNH)_3 \longrightarrow [(C_6H_5)_2B_3N_3H_3)]\cdot + C_6H_5\cdot$$

$$C_6H_5\cdot + RH \longrightarrow C_6H_6 + R\cdot$$

Die relativ unpolare Natur der Umgebung in B-Triphenylborazin begünstigt also homolytische Bindungsspaltung. Den aromatischen Charakter der Ausgangsverbindung erkennt man auch an der IR-Absorption bei 1479 cm^{-1}. Bei meinen Pyrolysen in der Eisenbombe zwischen 1000°C und 1100°C erhält man metallisch glänzende, eingerollte Blättchen, die sich verrieben schmierig anfühlen. Die Analysen ergeben für den Aufschluß mit KOH (Nr.1-8) eine Zusammensetzung $BNC_{3,7}$. Für den Aufschluß mit HF und Na_2CO_3/$NaNO_3$ erhält man im Mittel eine Zusammensetzung $B_{1,05}NC_{3,9}$ (Nr. 9-14). Da für den KOH-Aufschluß die Analyse nicht zu 100% aufgeht, scheinen die Werte der zweiten Analysenmethode aussagekräftiger zu sein. Der geringe Borüberschuß tritt nur bei der zweiten Methode auf. Da bei den schwierigen Aufschlußmethoden Fehler in der Größenordnung von 1-2% durchaus im Bereich des Möglichen liegen, erhält man im Rahmen der Fehlergrenze das aus chemischen Gründen erwartete Verhältnis B:N=1:1.

5.6.1.2 Röntgenographie

Die Zusammensetzung und das Aussehen der Produkte ist unabhängig von der Aufheizgeschwindigkeit (1-5°/min.) und davon, ob das Produkt langsam auf RT abkühlt oder abgeschreckt wird. Als geringfügige Verunreinigungen findet man β-SiC, Fe_3Si, Fe_3B und α-Fe in einigen Ansätzen. α-Fe muß nicht während der Reaktion entstanden sein, es ist möglich, daß es beim Aufsägen der Ampullen und Entferung der Späne mit einem Magneten in der

Tabelle 6

Thermolyse von B-Triphenylborazin

Temperatur (°C)	B N C Gew.%	B N C Molverhältnis	Verunreinigungen	Aufheizbedingungen
1050	15,5 20,2 62,8 Σ 98,5	0,99 1,00 3,63		Argon 2°/min.
1050	15,6 20,1 62,0 Σ 97,7	1,01 1,00 3,59		Vakuum 2°/min.
1040	16,2 21,0 64,1 Σ 101,3	1,00 1,00 3,56	β-SiC	Argon 3°/min.
1080	15,9 20,2 62,3 Σ 98,4	1,02 1,00 3,60	Fe_3Si	Argon 5°/min.
1030	13,9 18,3 65,9 Σ 98,1	0,98 1,00 4,22		Argon 2°/min.,a
1100	15,6 20,1 64,8 Σ 100,5	1,00 1,00 3,75		Argon 3°/min.,a
1000	16,3 21,3 61,0 Σ 98,6	0,99 1,00 3,34	α-Fe Fe_3B	Argon 5°/min.,a
1050	15,8 18,9 63,4 Σ 98,1	1,08 1,00 3,91		Argon,BN-Tiegel,2°/min.,a
		Mittelwert: 1,01 1,00 3,70		
1050	15,42 19,39 63,98 Σ 98,79	1,04 1,00 3,86		Argon,Haltepunkt 500°C,a
1050	15,72 19,37 64,86 Σ 99,95	1,05 1,00 3,91	α-Fe	Argon,Haltepunkt 500°C,a
1050	16,01 19,48 64,98 Σ 100,37	1,07 1,00 3,89	α-Fe	Argon,Haltepunkt 500°C,a

Bemerkung: a bedeutet abgeschreckt

Tabelle 6 (Fortsetzung)

Nr.	Temperatur (°C)	B N C Gew.%	B N C Molverhältnis	Verunreinigungen	Aufheizbedingungen
12	1050	15,74 19,44 66,01 ∑ 101,19	1,05 1,00 3,95		Argon, Haltepunkt 500°C
		Mittelwert: 1,05 1,00 3,90			
13	1300	15,90 19,53 64,28 ∑ 99,71	1,06 1,00 3,85		Argon, BN-Tiegel
14	1500	15,69 19,61 65,45 ∑ 100,75	1,04 1,00 3,89		Argon, BN-Tiegel
		Mittelwert: 1,05 1,00 3,87			

Probe verblieben ist.
Die Proben (Nr. 9-12) wurden nach einer leicht modifizierten Methode dargestellt. Sie wurden mit 2°/min. bis 500°C aufgeheizt, dort zwölf Stunden belassen und anschließend wieder mit 2°/min. auf 1050°C gebracht, Man erhält dabei intensiv glänzende, regulusartige Schmelzkuchen, die große Poren enthalten. Verrieben sind diese Proben wieder schmierig. Mit diesen Proben wurden die physikalischen Messungen (Leitfähigkeit, katalytische Aktivität) durchgeführt.

Zur Erhöhung der Kristallinität wurden die Proben im Silitrohrofen bei 1200°C-1500°C in einem Bornitridtiegel unter Argon in einem Pythagorasrohr (Abb. 8) getempert. Die Zusammensetzung der Proben bleibt dabei erhalten. Die Farbe der Proben hellt sich etwas auf, sie haben grauschwarzes Aussehen. Die ursprünglich drei diffusen Linien werden schärfer, es treten neue BN-analoge Linien auf.
Die Röntgenaufnahmen zeigen verbreitert den Reflex (002) und etwas schärfer (100), zum Teil auch noch (110). Leider fehlen so, wie bei den Rußen, allgemeine Reflexe vom Typ (hkl), so daß eine strenge Unterscheidung der Schichtstapelung nicht getroffen werden kann. Der oft kurze d (002)$\approx$3,34 Å spricht

aber eher für eine Bornitridstapelung, obwohl das Gitter etwa doppelt soviel Kohlenstoff enthält. Beobachtete Schwankungsbreiten sind:

$a = 2{,}475\text{-}2{,}485$ Å

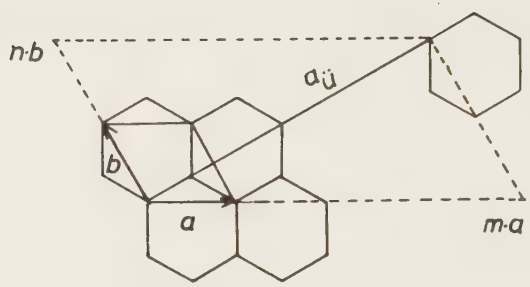
$c = 6{,}68\text{-}6{,}80$ Å

Die a-Achse liegt also gerade zwischen den Werten des Bornitrids und des Graphits.
Daneben erscheinen aber bei ausgewählten, kristallin erscheinenden Proben je nach dem Ort der Probennahmen im Röntgendiagramm neue scharfe Linien, die nichts mehr mit dem ursprünglichen BN-artigen Muster zu tun haben.
Es muß sich dabei offenbar um die Segregation und das Wachsen neuer geordneter Phasen handeln. Da sie jeweils nur in mg-Mengen untersucht werden konnten, war eine chemische Analyse nicht möglich.

5.6.1.3 Strukturmodell

Beim Betrachten der Röntgenaufnahmen der bei 1300-1500°C getemperten Proben (Anhang), die vom normalen BN-analogen Schema abweichen, fällt auf, daß der stärkste Reflex bei drei von fünf Pulveraufnahmen bei einem 4Θ -Wert von $51{,}8°\text{-}53{,}15°$ und ein schwacher Reflex bei $4\Theta \sim 83°$ auftritt. Diese Intensitätsabfolge macht es plausibel, daß eine Schichtstapelung wie im Bornitrid bzw. Graphit vorliegt, bei der das hexagonale Sechsecknetz erhalten bleibt und die Aufweitung gegenüber Bornitrid bzw. Graphit nur gering ist. Der erste starke Reflex sollte also eine (001), der zweite eine (hk0) Indizierung besitzen.

Neue trigonale Überstrukturzellen des Wabenmusters ergeben sich vektoriell aus den Möglichkeiten:



$$\vec{a}_{ü} = m\,\vec{a} + n\,\vec{b} \qquad \text{(m,n ganze Zahlen)}$$

$$a_{ü}^2 = m^2a^2 + n^2b^2 + 2mn\,\vec{a}\,\vec{b}$$

Für den Absolutbetrag von $|a_{ü}|$ ergibt sich somit

$$|a_{ü}| = |a|\sqrt{m^2 + n^2 - mn}$$

Durch Kombination von m und n ergeben sich dann geometrisch viele Überstrukturzellen,

z.B. m variabel, n=0	$\lvert a_{ü}\rvert = m \cdot a = m \cdot 2{,}504$ Å
m = 2, n = 1	$\lvert a_{ü}\rvert = 2{,}504$ Å $\cdot \sqrt{3} = 4{,}34$ Å
m = 3, n = 1 m = 3, n = 2	$\lvert a_{ü}\rvert = 2{,}504$ Å $\cdot \sqrt{7} = 6{,}63$ Å
m = 4, n = 1 m = 4, n = 3	$\lvert a_{ü}\rvert = 2{,}504$ Å $\cdot \sqrt{13} = 9{,}03$ Å
m = 4, n = 2	$\lvert a_{ü}\rvert = 2{,}504$ Å $\cdot \sqrt{12} = 8{,}67$ Å
m = 5, n = 1	$\lvert a_{ü}\rvert = 2{,}504$ Å $\cdot \sqrt{21} = 11{,}48$ Å
m = 5, n = 2	$\lvert a_{ü}\rvert = 2{,}504$ Å $\cdot \sqrt{19} = 10{,}91$ Å
m = 6, n = 1	$\lvert a_{ü}\rvert = 2{,}504$ Å $\cdot \sqrt{31} = 13{,}94$ Å
m = 6, n = 2	$\lvert a_{ü}\rvert = 2{,}504$ Å $\cdot \sqrt{28} = 13{,}25$ Å
m = 6, n = 3	$\lvert a_{ü}\rvert = 2{,}504$ Å $\cdot \sqrt{27} = 13{,}01$ Å

Die fünf hexagonal indizierten Systeme besitzen wahrscheinlich folgende Kristalldaten:

Herstellungs-temperatur(°C)	Gitterkonstanten	Schichten-anordnung
1300/2d	a = 11,12 Å ± 0,02 c = 6,70 Å ± 0,01	c/2 = 3,35 Å
1500/2h 1300/2d	a = 12,99 Å ± 0,03 c = 10,21 Å ± 0,03	c/3 = 3,40 Å
1350/2d	a = 8,33 Å ± 0,02 c = 10,34 Å ± 0,03	c/3 = 3,45 Å
1400/2d	a = 11,03 Å ± 0,03 c = 6,82 Å ± 0,02	c/2 = 3,41 Å
1500/2d	a = 11,19 Å ± 0,04 c = 10,57 Å ± 0,04	c/3 = 3,52 Å

Für die c-Achse ergibt sich eine Aufweitung von 3,35 Å- 3,52 Å. Es sind sowohl Zweischichten- als auch Dreischichtenanordnungen möglich. Die a-Achsen passen in einigen Fällen in das vorgeschlagene Überstrukturschema.

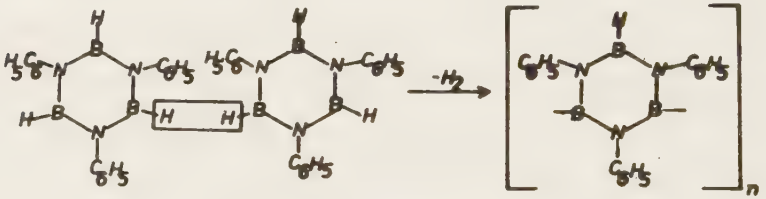
Beim Kochen von bei 1050°C hergestelltem $BNC_{3,9}$ in konzentrierter Schwefelsäure erhält man ein Pulverdiagramm, das in der Intensitätsabfolge vollständig vom oberen Muster abweicht. Es läßt sich orthorhombisch indizieren mit

a = 6,21 Å ± 0,01
b = 10,03 Å ± 0,02
c = 7,36 Å ± 0,01 c/2 = 3,68 Å

Die c-Achse könnte wieder in ein Zweischichtenmodell passen, für die b-Achse ergibt sich bei orthohexagonaler Aufstellung ($b = \sqrt{3}\, a$) ein mit 1,62 etwas von $\sqrt{3}$ abweichender Wert. Das sollte gegenüber dem obigen Muster eine Verzerrung in der a,b-Ebene bedeuten. Beim Kochen mit konz. H_2SO_4 treten nur sehr geringe Stickstoffverluste auf.

5.6.2 Pyrolyse von N-Triphenylborazin in der Eisenbombe

Bei der thermischen Zersetzung in verschlossenen, evakuierten Pyrexampullen (67) wird ab 250°C allmähliche Zersetzung beobachtet. Ab 350°C findet man neben H_2 auch Benzol als Spaltprodukt. Anilin wurde im IR-Spektrum ab 500 °C identifiziert. Dabei muß also der Borazinring aufgebrochen sein. Andere Autoren (68) beobachteten ebenfalls ab 250°C Wasserstoffentwicklung, fanden aber ab 400°C die Bildung eines durchsichtigen Polykondensats mit einem Molekulargewicht von 7000 und der Zusammensetzung $[(C_6H_5)_3B_3N_3H]_n$, wobei n≈23. Sie formulierten folgenden Reaktionsmechanismus:



Bei meiner Pyrolyse in der Eisenbombe bei 1050°C erhält man in einem Fall metallisch glänzende, eingerollte Plättchen. Die Proben (Nr. 2-4) wurden wieder mit 2°/min. Aufheizgeschwindigkeit und einem zwölfstündigen Haltepunkt bei 500°C aufgeheizt. Der metallisch glänzende, pechschwarze Schmelzkuchen enthält wie der aus der Pyrolyse von B-Triphenylborazin große Poren, ist aber wesentlich härter. Zwei Proben wurden wieder bei 1400°C bzw. 1500°C in einem Bornitridtiegel unter Argon getempert.

5.6.2.1 Analyse

Die Analyse des ersten Ansatzes ergibt eine Zusammensetzung $BNC_{3,3}$ (KOH-Aufschluß). Die Analysen mit Hilfe des HF- und $Na_2CO_3/NaNO_3$-Aufschlusses zeigen eine Zusammensetzung $BNC_{3,6}$, die sich auch bei höherer Temperatur nicht wesentlich ändert. Auch Abschrecken der Proben bewirkt keine Veränderung. Die Analyse deutet wie bei $BNC_{3,9}$ auf einen geringen Borüberschuß, der aber möglicherweise ein Artefakt der Analysenmethode ist.

Tabelle 7

Thermolyse von N-Triphenylborazin

Nr.	Temperatur (°C)	B N C Gew.%			B N C Molverhältnis			Verunreinigungen	Aufheizbedingungen
1	1050	16,5	21,3	60,7 98,5	0,99	1,00	3,32		Argon 2°/min.
2	1050	16,80	20,63	62,07 99,50	1,05	1,00	3,52	α-Fe	Argon 2°/min.,a
3	1050	15,77	20,15	62,88 98,80	1,01	1,00	3,64	α-Fe	Argon,Haltepunkt 500°C,a
4	1050	16,01	20,38	64,37 100,76	1,01	1,00	3,67	α-SiC	Argon,Haltepunkt 500°C,a
		Mittelwert:			1,02	1,00	3,61		
5	1400	16,48	20,74	62,97 100,19	1,03	1,00	3,54	α-Fe	Argon, BN-Tiegel
6	1500	16,69	20,81	63,24 100,74	1,03	1,00	3,53		Argon, BN-Tiegel
		Mittelwert:			1,03	1,00	3,54		

5.6.2.2 Röntgenographie

Alle Röntgenaufnahmen zeigen wie bei $BNC_{3,9}$ eine starke Verbreiterung der maximal drei Reflexe. Die Werte für die a-Achse variieren von 2,475 Å bis 2,485 Å, der typische Wert für die c-Achse liegt bei 6,80 Å. Die Schwankungsbreite beträgt für die c-Achse 6,68 bis 6,82 Å. Reflexe vom Typ (hkl) werden nicht beobachtet. Als Verunreinigungen findet man α-SiC und α-Fe in einigen Ansätzen. Auch bei Erhöhung der Temperatur bis auf 1500°C treten bis auf eine Ausnahme nicht mehr als maximal drei Linien auf. In diesem Fall stimmen die stärksten Linien der Guinieraufnahme mit den Linien von $BNC_{3,9}$, das in H_2SO_4 gekocht wurde, überein. (siehe Anhang)

5.6.3 Verbrennung im Sauerstoffstrom

Da der Kohlenstoffgehalt der Proben nur auf indirektem Weg zugänglich ist, sollte zum Vergleich bei zwei Proben von $BNC_{3,9}$ und $BNC_{3,6}$ die Verbrennung im Sauerstoffstrom bei etwa 420°C(2d) durchgeführt werden. Es wurde sowohl die Gewichtsabnahme des Platin-Schiffchens mit Substanz,als auch die Gewichtszunahme des Natronasbestrohres bestimmt.

Tabelle 8

	$BNC_{3,9}$	$BNC_{3,6}$
Gewichtsabnahme des Platin-Schiffchens	63,55 %	52,13 %
(Restkohlenstoff vorher:	64,98 %	62,88 %)
Gewichtszunahme des Natronasbestrohres, bezogen auf C	206,35 %	119,64 %

Die Gewichtsabnahme stimmt im ersten Fall gut, im zweiten Fall mäßig mit den Werten des Restkohlenstoffes überein. Die Absorptionszahlen in Natronasbest sind offensichtlich fehlerhaft.Als Erklärung muß man eine Abgabe absorbierter Gase aus den kurzen Gummileitungen vermuten.
Eine Abnahme des Stickstoffgehalts der Probe ist aber unwahrscheinlich, da beim Tempern von $BNC_{3,9}$ bei 1500°C bei einem Ansatz das Silitrohr brach und unter diesen Bedingungen der Kohlenstoff im Gitter quantitativ verbrannte. Zurück blieb ein schwach rosa gefärbtes Produkt, das nur die scharfen Bornitridlinien besaß und einen schwachen Eisennachweis mit KSCN lieferte.

5.6.4 Bestimmung der Dichte

Tabelle 9

Dichte von $BNC_{3,9}$	und $BNC_{3,6}$	bei einer Herstellungstemperatur (°C) von
1,87 g/cm³	1,80 g/cm³	1050
1,95 g/cm³		1300
	1,92 g/cm³	1400
2,02 g/cm³	1,96 g/cm³	1500

Die Dichte nimmt kontinuierlich mit der Herstellungstemperatur zu, sie liegt allerdings beträchtlich unter dem Wert von Bornitrid (2,29 g/cm^3) und Graphit (2,27 g/cm^3).

5.6.5 Infrarotspektroskopie

Die Spektren von $BNC_{3,9}$ enthalten in der Regel drei Linien, eine starke bei etwa 1375 cm^{-1}, die man einer Valenzschwingung ν_{as} des Bornitrids zuordnen kann, einer schwachen bei ungefähr 790 cm^{-1}, die einer Deformationsschwingung des Bornitrids entspricht und einer schwachen Schulter bei 449 cm^{-1}.

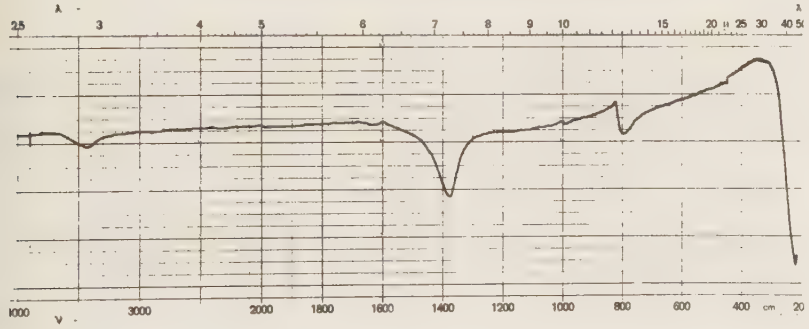


Abb. 19 IR-Spektrum von $BNC_{3,9}$ bei 1050°C dargestellt

Bornitrid selbst besitzt zwei Banden bei 1380 cm^{-1} und 805 cm^{-1} und eine schwache Schulter bei 460 cm^{-1}. Graphit ist nicht IR-aktiv.

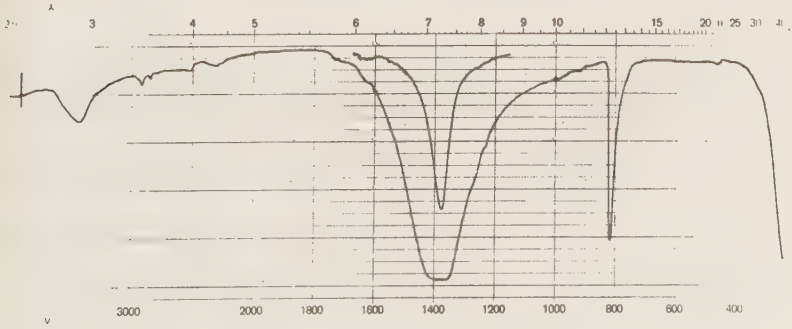


Abb. 20 IR-Spektrum von Bornitrid

Die Spektren von bei höherer Temperatur hergestelltem $BNC_{3,9}$ zeigen gegenüber den bei 1050°C hergestellten Proben keine signifikanten Unterschiede.

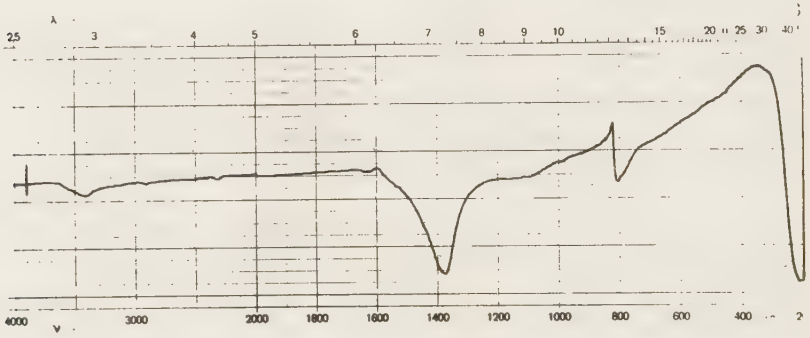


Abb. 21 IR-Spektrum von $BNC_{3,9}$ bei 1400°C getempert

Die Spektren von $BNC_{3,6}$ enthalten ebenfalls drei Linien, eine starke bei 1378 cm^{-1}, eine schwache bei 800 cm^{-1} und eine Schulter bei 450 cm^{-1}.

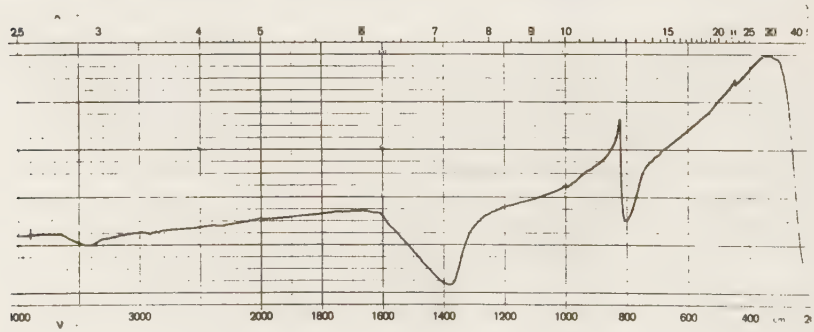


Abb. 22 IR-Spektrum von $BNC_{3,6}$ bei 1050°C dargestellt

Die bei höheren Temperaturen dargestellten Proben zeigen keinen Unterschied.

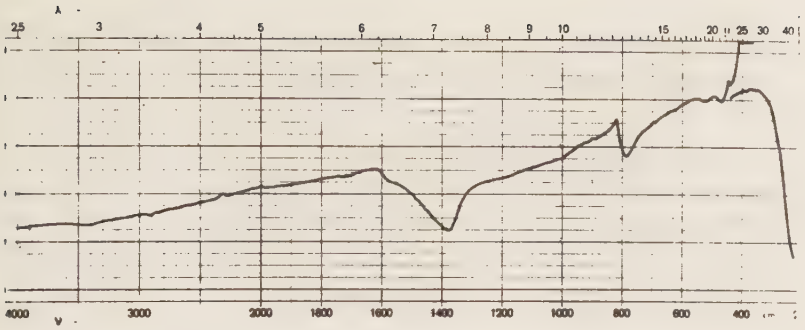


Abb. 23 IR-Spektrum von $BNC_{3,6}$ bei 1400°C getempert

Das Auftreten von bornitridanalogen Banden spricht dafür, daß in beiden Substanzen die BN-Einheit erhalten bleibt (69). Die schwache Verschiebung nach kleineren Wellenzahlen bedeutet, daß die BN-Bindung in der C-Matrix etwas schwächer geworden ist. Da in BNC_x-Phasen mit schichtartigem Aufbau auch noch B-C, C-C und N-C Bindungen vorhanden sein müssen, ist es durchaus möglich, daß sich unter dem breiten Peak bei knapp 1380 cm^{-1} noch eine C-N und B-C Bande versteckt, die in diesem Gebiet liegen könnte. Die C-C Kraftkonstante und die B-C Kraftkonstante sollten Banden bei größeren bzw. kleineren Wellenzahlen ergeben. Eine breite Bande bei 3400 cm^{-1} ist wahrscheinlich auf adsorbiertes Wasser zurückzuführen.

5.6.6 Messung der elektrischen Leitfähigkeit

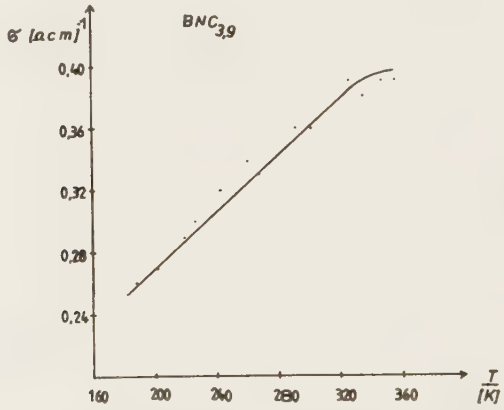
Die Größe der Eigenleitfähigkeit und der Elektronenkonzentration bei Eigenhalbleitern hängt weitgehend vom Verhältnis zwischen der Breite der Bandlücke und der Temperatur ab, also von E_g/kT. Die elektrische Leitfähigkeit ist durch die Summe der Beiträge von Elektronen und Löchern gegeben:

$$\sigma = n\, e\, \mu_n + p\, e\, \mu_p$$

n und p sind die Konzentrationen der Elektronen bzw. Löcher. Die Beweglichkeiten μ sind eine Funktion einer niedrigen Potenz der Temperatur. Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit im Bereich der Eigenleitung wird von der

Exponentialfunktion exp $(-E_g/2kT$ für die Ladungsträgerkonzentration bestimmt, so daß im Endeffekt $\sigma \approx K\, e^{-E_g/2kT}$ ist. Der Bandabstand ergibt sich aus der Steigung der Geraden log σ gegen 1/T.

Die experimentellen Leitfähigkeiten von $BNC_{3,9}$ und $BNC_{3,6}$ und die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit deuten tatsächlich auf halbleitendes Verhalten hin.



T =298,1K (25

σ = 0,36 (Ωcm

Abb. 24 Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit von $BNC_{3,}$

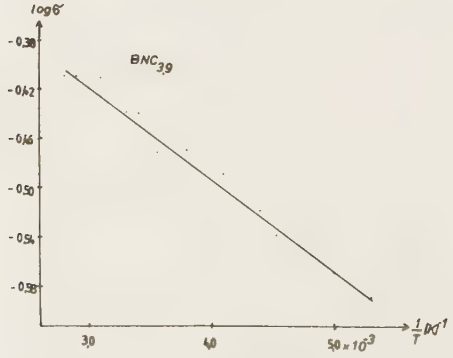
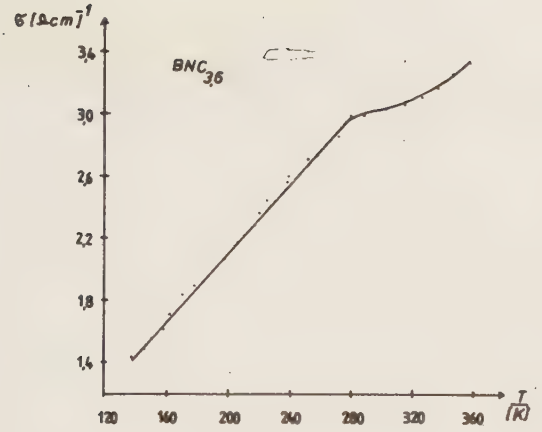


Abb. 25 Bestimmung des Bandabstandes von $BNC_{3,9}$



T=298,1K (25°C)

σ= 3,02 $(\Omega cm)^{-1}$

Abb. 26 Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit von $BNC_{3,6}$

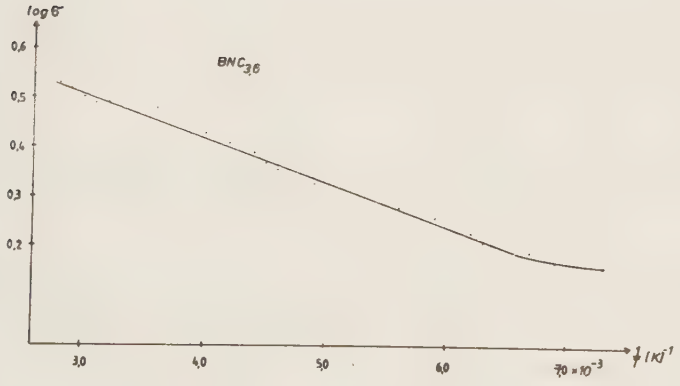


Abb. 27 Bestimmung des Bandabstandes von $BNC_{3,6}$

Die Bandlücke ist für $BNC_{3,9}$ 2,9 KJ/Mol =0,030 eV, für $BNC_{3,6}$ 3,3 KJ/Mol = 0,034 eV. Sie liegt damit in der Größenordnung von mäßig graphitiertem Kohlenstoff. Bei Kühlung mit flüssigem Stickstoff kann leider der Bereich der Störleitung nur

ungenügend erfaßt werden.
Vergleicht man die spezifischen Widerstände bei Raumtemperatur:

T = 298,1 K (25°C)

Bornitrid	$\rho \approx 10^{14}$ (Ωcm)	Isolator
$BNC_{3,9}$	ρ = 2,78 (Ωcm)	Halbleiter
$BNC_{3,6}$	ρ = 0,33 (Ωcm)	Halbleiter
Graphit	ρ =5 10^{-3} (Ωcm)	Halbmetall

so liegen die spezifischen Widerstände der Borcarbonitride zwischen den Extremen Bornitrid und Graphit.

Amorphe Halbleiter verhalten sich fast wie Eigenhalbleiter bei denen das Fermi-Niveau ungefähr in der Mitte der Bandlücke liegt. In einem amorphen Halbleiter können sowohl Elektronen wie Löcher zum Strom beitragen, jedoch unterliegen die Ladungsträger einer starken Streuung an der ungeordneten Struktur, wodurch die mittlere freie Weglänge vergleichbar wird mit dem interatomaren Abstand. In der verbotenen Zone zwischen den Bandkanten sind die Fehlordnungszustände lokalisiert und die Leitfähigkeit resultiert aus thermisch angeregten Hüpfprozessen. (87)
Die eigenen Borcarbonitride sind aber sicher eher wie stark gestörte Gitter als amorph aufzufassen.

5.6.7 Messungen mit dem Röntgenphotoelektronenspektrometer (ESCA)

Die ESCA-Spektren von $BNC_{3,9}$ (bei 1050°C hergestellt) zeigen Banden, die variieren von 187,0 bis 191,0 eV für B_{1s}, von 397,0 bis 398,6 eV für N_{1s} und 284,0 bis 285,0 eV für C_{1s}. Mit höherer Herstellungstemperatur verändert sich die Bindungsenergie nicht wesentlich: B_{1s} von 190,2 bis 191,6 eV, N_{1s} von 397,4 bis 399,2 eV und C_{1s} von 284,4 bis 285,2 eV.

(siehe Tabelle 10)

Tabelle 10

Vergleich der ESCA-Spektren der BNC_x-Phasen

Verbindung	Herstellungstemperatur (°C)	B	N	C
		(Bindungsenergie in eV)		
Graphit				284,6
Diamant				285,6
Bornitrid		190,6	398,3	
$BNC_{3,9}$	1000/2d	187,0	397,0	284,0
$BNC_{3,9}$	1050/2d,a	191,0	398,6	285,0
$BNC_{3,9}$	" ,nach Aktivitätsmessung	192,1	399,6	285,8
$BNC_{3,9}$	1050/2d,a,mit HF/H_2SO_4 behandelt	—	—	284,8
$BNC_{3,9}$	1300/2d;1500/2h	191,6	399,2	285,2
$BNC_{3,9}$	1030/2d			
	1300/2d	190,2	397,4	284,4
$BNC_{3,6}$	1050/2d	190,8	399,0	284,8
$BNC_{3,6}$	1050/2d			
	1400/2d	192,4	400,0	285,8
$BNC_{3,6}$	1030/2d			
	1300/2d	191,8	399,3	285,9

(70) (71)

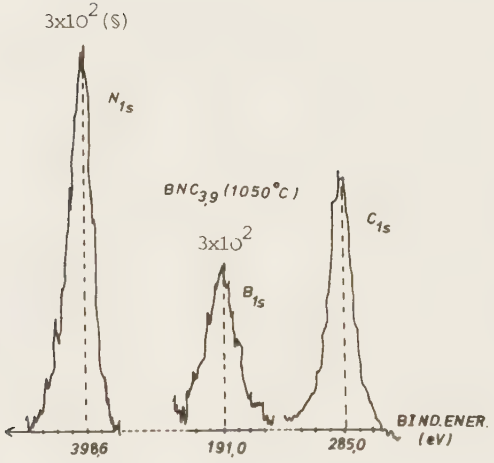


Abb. 28 XPS-Spektrum von $BNC_{3,9}$ bei 1050°C hergestellt

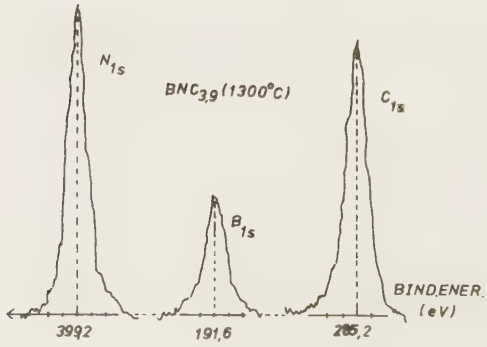


Abb. 29 XPS-Spektrum von $BNC_{3,9}$ bei 1300°C getempert

§ Range (Einstellung der Empfindlichkeit der Y-Koordinate) in Imp./sec beträgt, wenn nicht anders erwähnt, 10^3 Imp./sec
Bei den Bindungsenergien beträgt ein Teilstrich 1eV.

Die Halbwertsbreite der C_{1s}- und N_{1s}-Peaks beträgt im Durchschnitt 1,5 bis 2,0 eV. Die Bor-Peaks schauen in manchen Fällen zackig aus, die Halbwertsbreite ist etwas größer, der Bindungszustand ist nicht mehr so scharf definiert. Alle Peaks sind symmetrisch, nur in einem Fall (bei 1030°C und 1300°C hergestellt) besitzen die Peaks eine asymetrische Flanke zu kleinerer Bindungsenergie.
Der mit HF/H_2SO_4 behandelte Rückstand zeigt keine B- und N-Linien mehr, nur noch einen C_{1s}-Peak bei 284,8 eV.

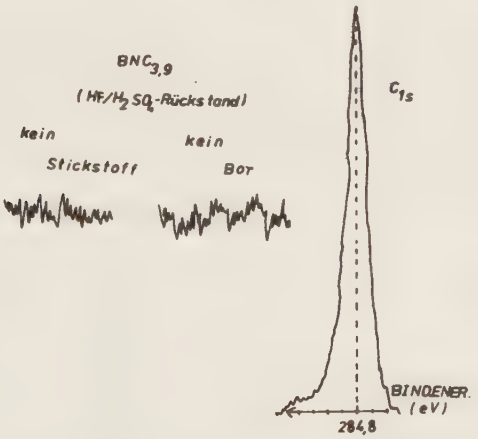


Abb. 30 XPS-Spektrum von $BNC_{3,9}$ mit HF/H_2SO_4 behandelt

Aus apparatetechnischen Gründen konnten zum Vergleich nicht die Spektren der Ausgangsverbindungen und von Bornitrid und Graphit herangezogen werden. In der Literatur (70)(71) findet man folgende Zuordnung der Peaks für Bornitrid: B_{1s} 190,6 eV, N_{1s} 398,3 eV mit einer Halbwertsbreite von 1,6 bis 1,8 eV und für Graphit: 284,2 eV. Am Institutsspektrometer hat Dr. Tereczki einen Wert von 284,6 eV (72) gemessen.

$BNC_{3,6}$ zeigt Bindungsenergien für die bei 1050°C hergestellte Probe von 190,8 eV (B_{1s}), 399,0 eV (N_{1s}) und 284,8 eV (C_{1s}).

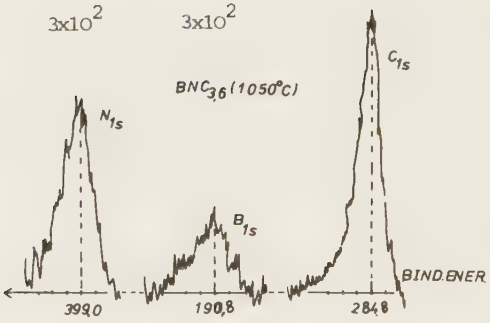


Abb. 31 XPS-Spektrum von $BNC_{3,6}$ bei 1050°C hergestellt

Die Peaks sind symmetrisch, die Halbwertsbreite beträgt etwa 2 eV, der Bor-Peak ist wieder verbreitet. Mit steigender Temperatur ergibt sich eine nennenswerte Änderung: 191,8 eV(B_{1s}), 399,3 eV (N_{1s}) und 285,9 (C_{1s}).

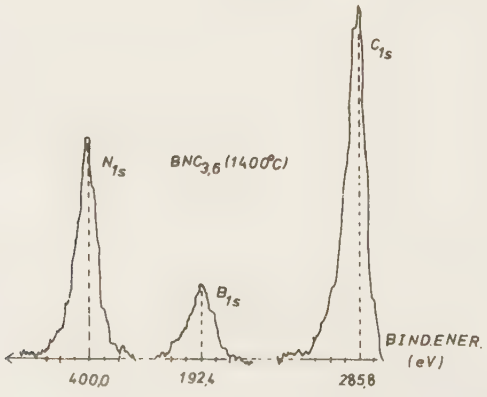


Abb. 32 XPS-Spektum von $BNC_{3,6}$ bei 1400°C getempert

Die ESCA-Spektren zeigen, daß die Bindungsenergien der bei 1050°C hergestellten Proben mit denen des Bornitrids und Graphits fast übereinstimmen. Man muß daraus folgern, daß die Bindungsverhältnisse in BNC_x-Phasen denen der reinen Stoffe Bornitrid bzw. Graphit sehr stark ähneln.

Die bei $BNC_{3,6}$ durchwegs höheren Werte für die Bindungsenergien bei höheren Temperaturen deuten auf eine Änderung der Topologie der Oberfläche. Die C_{1s}-Bindungsenergien sprechen für diamantartig gebundenen Kohlenstoff, die N_{1s}-Bindungsenergien für aminartig gebundenen Stickstoff auf der Oberfläche.
Bei $BNC_{3,9}$ zeigt sich bei höherer Temperatur eher eine Tendenz zu kleinerer Bindungsenergie. Während das C_{1s}-Signal kaum gegenüber dem Ausgangswert von Graphit verschoben ist, spricht der N_{1s}-Peak für einen Übergang zu $-C\equiv N$ oder $-N=$ Bindung. Diese Verschiebungen bei hohen Temperaturen stehen sicher mit den beobachteten Phasenumwandlungen in Beziehung.

5.6.8 Messung der katalytischen Aktivität bei der Oxidation von H_2SO_3–

Tereczki fand in seiner Doktorarbeit(72), daß die katalytische Aktivität von Ruß durch Belegung der Oberfläche mit stickstoffhaltigen Verbindungen erhöht wird. Dabei spielt aber nicht die Menge, sondern die Art der adsorbierten Stickstoffverbindungen die entscheidende Rolle.
Es erschien daher lohnend, auch unsere Proben auf die katalytische Aktivität zu prüfen.

Wird in verdünnter wäßriger Lösung SO_2 durch Sauerstoff zu H_2SO_4 oxidiert, so ist die Zunahme der Leitfähigkeit am Anfang im wesentlichen gegeben durch das entstehende zweite Proton der H_2SO_4:

$$H^+ + HSO_3^- \xrightarrow{O_2} 2H^+ + SO_4^{2-}$$

Also: $\frac{\partial \varkappa}{\partial t} = F \cdot u \cdot \frac{\partial c}{\partial t}$

$\varkappa$ Leitfähigkeit
u Ionenbeweglichkeit
F Faraday' Konstante

Läuft die Reaktion im Volumen V an der Katalysatoroberfläche q ab, so ist $\frac{\partial c}{\partial t} \cdot \frac{V}{q}$ die pro m^2 des Katalysators unter den speziellen Bedingungen von T, c_o, p_{O_2} pro Sekunde erzeugte Menge H_2SO_4,

deren Anfangswert als Reaktion nullter Ordnung $\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_{\text{Anfang}} \cdot \frac{V}{q} = k$

gesetzt werden kann.

Mithin: $k = \frac{\partial \varkappa}{\partial t} \cdot \frac{V}{q} \cdot \frac{1}{F \cdot u} \left[\frac{\text{mol}}{m^2 \cdot s}\right]$

$\frac{\partial \varkappa}{\partial t} \left| \frac{1}{\Omega \cdot m \cdot s} \right|$ $\quad u \left[\frac{m^2}{s \cdot V}\right]$ Beweglichkeit von H_3O^+; genauer Δu bei der Reak

$V \left| m^3 \right|$ $\quad q \left| m^2 \right|$ $\quad F = 96500 \left| \frac{As}{mol} \right|$

$\frac{V}{q} \cdot \frac{1}{F\,u} \approx \frac{1}{q} \cdot 1{,}25 \cdot 10^{-2}$ (Lit. 72)

Die spezifische Oberfläche von $BNC_{3,9}$ beträgt ungefähr $2{,}5 m^2/g$. Die BET-Messung nach der Einpunktmethode läßt keine Rückschlüsse auf die Größe der Poren in der Probe zu, doch ergeben die Rasterelektronenmikroskopaufnahmen und der Augenschein, daß es sich um Makroporen handelt.

Die Proben ($BNC_{3,9}$ und $BNC_{3,6}$) wurden, um eventuelle Spuren von Eisen (im Röntgendiagramm nicht zu sehen) zu entfernen, mit konzentrierter Salzsäure am Rückfluß gekocht und im HV entgast.

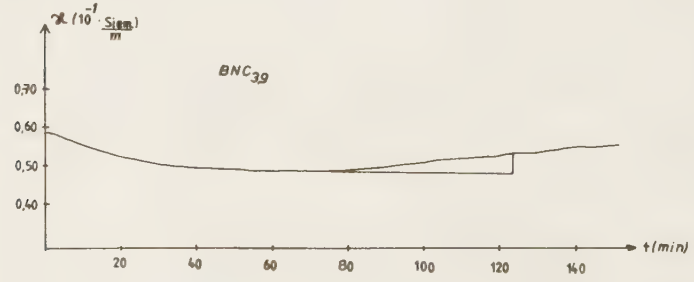


Abb. 33 Katalytische Aktivität von $BNC_{3,9}$

Die katalytische Aktivität von $BNC_{3,9}$ ergibt sich aus der Anfangssteigung der Leitfähigkeitskurve $\varkappa = f(t)$ bei einer Einwaage von 1,2273 g (3,1 m^2) zu:

$$\frac{\Delta \varkappa}{\Delta t} = \frac{0{,}550 \cdot 10^{-1} - 0{,}490 \cdot 10^{-1}}{45} = 0{,}0013 \cdot 10^{-1} \left[\frac{S}{m \cdot min}\right] = 2{,}22\ 10^{-}$$

$$K = \frac{2,22 \cdot 10^{-6}}{3,1} \cdot 1,25 \cdot 10^{-2} \approx 9 \left[\frac{\text{nmol}}{\text{m}^2\ \text{s}}\right]$$

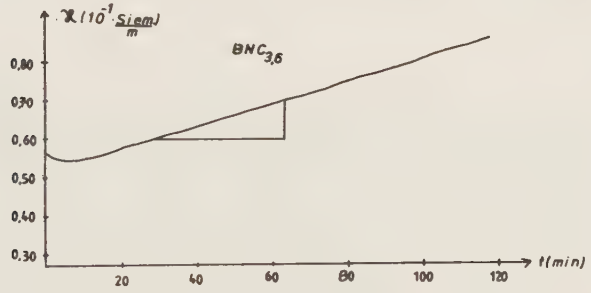


Abb. 34 Katalytische Aktivität von $BNC_{3,6}$

Die spezifische Oberfläche von $BNC_{3,6}$ beträgt 1 m^2/g. Die Aktivität ergibt sich bei einer Einwaage von 1,4215 g (1,4 m^2) zu:

$$\frac{\Delta\chi}{\Delta t} = \frac{0,710 \cdot 10^{-1} - 0,600 \cdot 10^{-1}}{34} = 0,0032\ 10^{-1} \left[\frac{S}{m\ min}\right] = 5,39\ 10^{-6} \left[\frac{S}{m\ s}\right]$$

$$k = \frac{5,39 \cdot 10^{-6}}{1,4} \cdot 1,25 \cdot 10^{-2} \approx 48 \left[\frac{\text{nmol}}{\text{m}^2\ \text{s}}\right]$$

In beiden Proben nimmt die Leitfähigkeit sofort nach der Probenzugabe ab. Die Ursache dafür muß in der Anwesenheit von basischen Oberflächengruppen liegen. Bei katalytisch aktiven Kohlenstoffen wird diese Abnahme durch die Anwesenheit basischer Oberflächenoxide bewirkt.

Die durch NH_3-Behandlung aktivierten Ruße besitzen eine Aktivität von etwa 1,5 nmol/m^2 s; meine Proben haben demnach eine um 6-32 fach höhere Aktivität. Auch hier gilt qualitativ, daß die Proben mit mehr Stickstoff eine viel größere Aktivität pro Fläche entfalten.
Die Analyse von $BNC_{3,9}$ nach der Aktivitätsmessung ergibt, daß der Stickstoffgehalt von 19,39% auf 15,28% zurückgeht; allerdings hat das Gewicht der Proben um rund 10% zugenommen.

Das Röntgendiagramm enthält wie bei $BNC_{3,9}$ verbreitert zwei Linien mit einem d-Wert von 3,53 Å (vorher 3,39 Å) und 2,09 Å (vorher 2,15 Å). Das IR-Spektrum enthält einen zusätzlichen Peak bei 1573 cm^{-1} , der auf die Bildung von $>C=O$, $-C\equiv N$ oder auch NH_4^+ hinweist.

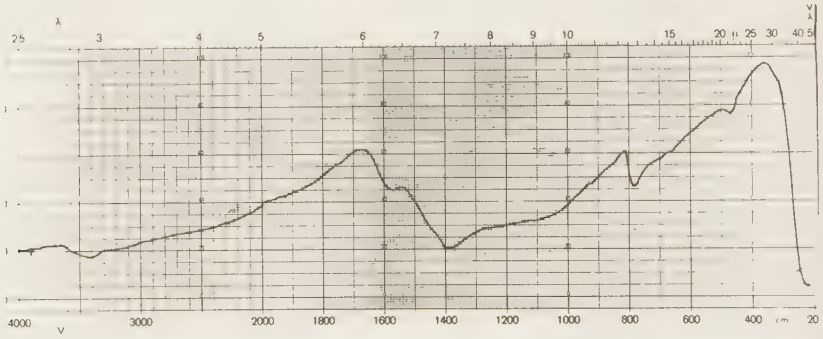


Abb. 35 IR-Spektrum von $BNC_{3,9}$ nach der Aktivitätsmessung

Im ESCA-Spektrum verschieben sich die Werte für C_{1s}, N_{1s} und B_{1s} gleichsinnig zu höherer Bindungsenergie (um etwa 1eV): B_{1s} = 192,1 eV, N_{1s} = 399,6 eV und C_{1s} = 285,8 eV.

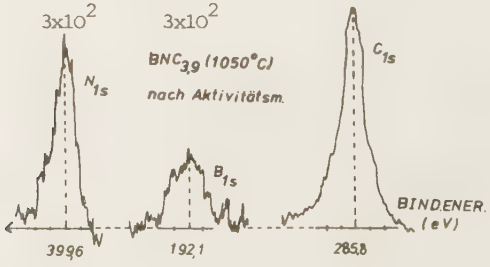


Abb. 36 XPS-Spektrum von $BNC_{3,9}$ nach der Aktivitätsmessung

Das bedeutet, daß die Elektronendichte geringer, also die Oberfläche anoxidiert wird und die Bindungsstärken zwischen B,N und kleiner werden.

Allgemein ist anzunehmen, daß der Katalysator dabei geschädigt wird; das Gitter weitet sich auch um etwa 0,1 Å im Schichtabstand auf.

Neben diesem elektronischen Faktor spielen mit Sicherheit die räumliche Anordnung der Atome in der Katalysatoroberfläche eine Rolle ("sterischer Faktor"). Aktive Zentren bei der Katalyse sind z.B. an der Katalysatoroberfläche befindliche Kristallbaufehler (Punktfehler, Korngrenzen, Versetzungen), die bei den Entstehungsbedingungen der BNC_x-Phasen (siehe Kapitel 5.6.9) im reichen Maße vorhanden sein müssen. (88)

Die BNC_x-Phasen bleiben unter allen Bedingungen hydrophob; sie haben also eine andere Oberflächenbeschaffenheit als die mit Ammoniak behandelten Ruße, die hydrophil sind.

5.6.9 Untersuchung mit dem Rasterelektronenmikroskop

Aufnahmen pulverförmiger Produkte von $BNC_{3,9}$ zeigen bei höherer Auflösung (1200-fach) Bilder , wie man sie von teilweise geordneten Schichtverbindungen erwartet. Bei kleinerer Vergrößerung ist die Oberfläche noch ziemlich strukturlos. Es ist unmöglich, genaueres über die Homogenität der Proben auszusagen.

Vergrößerung: 135-fach

⟵ 100µ

Abb. 37 REM-Aufnahme von $BNC_{3,9}$ bei 1030°C hergestellt

Vergrößerung: 1200-fach

⟵⟶ 10µ

Abb. 38 REM-Aufnahme von $BNC_{3,9}$ bei 1030°C hergestellt

Außerdem bilden sich bei der Pyrolyse in offenen Quarzampullen innen und außen dünne Überzüge. Die Schichten auf der Außenseite können nur über die Pyrolyse gasförmiger Vorstufen entstanden sein. Sie sind vollkommen strukturlos und geben kein REM-Bild.Dagegen liefert die Innenseite ein Abbild wie von kondensierten Tröpfchen.

Vergrößerung: 120-fach

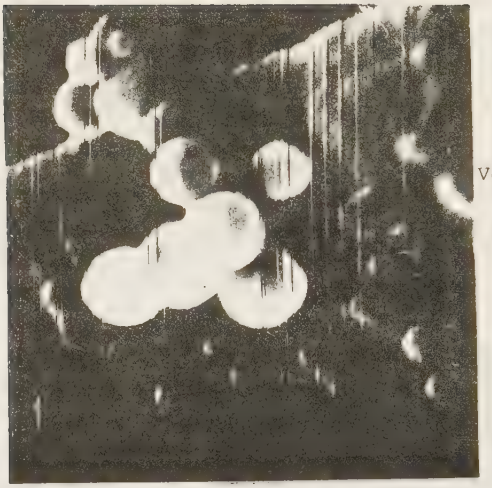
⟵⟶ 100µ

Abb. 39 REM-Aufnahme von der Innenseite einer Quarzampull

Die Aufnahme von $BNC_{3,9}$, bei 1400°C/2d getempert, zeigt bei 63-facher Vergrößerung schollenartige Bruchstücke. Die Probe stammte von eingerollten Blättchen. Die Abscheidung erstreckt sich dabei nicht einheitlich über die ganze Fläche, sondern ist unterbrochen. Die metallisch dunklen, glänzenden Schollen kommen, wie die Bruchflächen zeigen, aus einer zusammenhängenden Schicht, die infolge entweichender Gase oder innerer Spannung zerbrochen ist. In den Spalten sieht das Material kristalliner aus, wovon in den Röntgenaufnahmen aber nichts zu bemerken ist.

Abb. 40 REM-Aufnahme von $BNC_{3,9}$ bei 1400°C getempert

Bei wesentlich stärkerer Vergrößerung (12800-fach) sieht man am Rand eines Bruchstücks eine Kette von Kügelchen mit einem Durchmesser von ~1 µm.



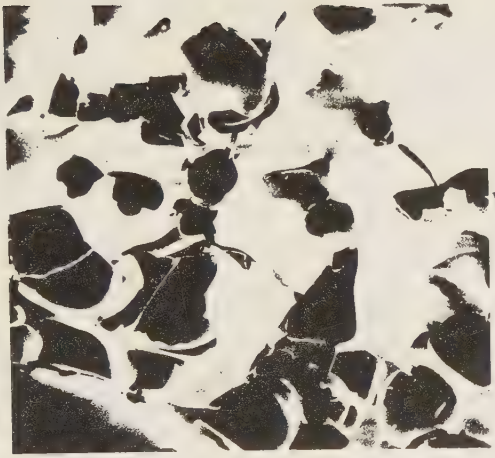
Vergrößerung: 12800-fa

1 µ

Abb. 41 REM-Aufnahme von $BNC_{3,9}$ bei 1400°C getempert

An der dunkel gefärbten Unterlage sieht man sowohl schuppige, als auch kugelige Abscheidungen. Die ideale Kugelform weist au einen flüssigen Übergangszustand hin. Es muß also eine Pyrolys kleiner Borazintröpfchen an der heißen Ampullenwand stattge- funden haben. Diese Erscheinung entspricht der "Mesophase" (73 bei der Darstellung von Pyrographit aus flüchtigen Kohlenwasse stoffen.

Die Aufnahmen von $BNC_{3,6}$ aus einer regulusartigen Probe zeigen ein anderes Bild. Bei 27-facher Vergrößerung sieht die Probe w ein Schweizer Käse aus. Bei stärkerer Vergrößerung (135-fach) erkennt man sehr große Poren ($\sim 500\,\mu m$), die auf Pyrolysegase zurückzuführen sind, die aus der langsam erhärtenden Masse nic mehr entweichen konnten. Es existieren keine ausgebildeten Kristallflächen, man sieht auch keine Andeutung davon. Das wei ebenfalls auf den flüssigen isotropen Übergangszustand hin. Di geschilderten Wachstumsformen sind charakteristisch für die Ab scheidungsbedingungen.



Vergrößerung: 27-fach

500 µ

Abb. 42 REM-Aufnahme von $BNC_{3,6}$ bei 1050°C hergestellt

Vergrößerung: 135-fach

100 µ

Abb. 43 REM-Aufnahme von $BNC_{3,6}$ bei 1050°C hergestellt

Beim Wachstum fern vom Phasengleichgewicht, d.h. bei größerer Wachstumsgeschwindigkeit tritt das tangentiale Wachstum zugunsten des normalen Wachstums zurück (74). Niedrig indizierte Ebenen, wie sie an der statischen Gleichgewichtsform auftreten können, können sich nicht ausbilden und es kommt zu kugeligem Wachstum ("Kinetische Gleichgewichtsform").

5.6.10 Bestimmung der Teilchengröße

Die Teilchengrößebestimmung ergänzt das Bild, das man aus den Rasterelektronenmikroskopaufnahmen erhält. Die Kristallitdicke, die sich aus dem (002)-Reflex ergibt, beträgt für die bei 1050°C bzw. bei höherer Temperatur hergestellten Phasen:

Herstellungstemperatur (°C)	$BNC_{3,9}$	$BNC_{3,6}$
1050	17 Å	17 Å
1400		55 Å
1500	61 Å	

Die Kristallitdicke bei 1050°C zeigt erstaunlich gute Übereinstimmung für $BNC_{3,9}$ und $BNC_{3,6}$ und deutet auf die gleichen Wachstumsbedingungen bei der Entstehung dieser beiden Phasen hin. Die Teilchengröße ist sehr klein.
Bei höherer Temperatur wächst die Teilchengröße und liegt im Bereich der graphitierten Ruße.
Die Kristallitdicke, die man aus dem (100)-Reflex erhält, ist etwas größer bei $BNC_{3,9}$ (bei 1500°C hergestellt), nämlich 80 Å und bei $BNC_{3,6}$ (bei 1400°C hergestellt) 69 Å. Diese Befunde lassen nur den Schluß zu, daß die Primärkristallite etwa kugelförmig ausgebildet sind.

Die Angaben über die Schichtebenen-Dimensionen (L_a) und über d Stapelhöhe (L_c) in parakristallinen Stoffen können größere Feh ler aufweisen, da die Röntgenreflexe noch durch andere Größen als L_a und L_c beeinflußt werden. Es sind dies besonders Linier verbreiterungen durch Stapelfehler der Schichten und durch Kristallfehler wie Leerstellen, Versetzungen und Gitterverzerrungen.

5.6.11 Röntgenfluoreszenzanalyse

Die Röntgenfluoreszenzanalyse von $BNC_{3,9}$ zeigt als Verunreinigungen in der Hauptsache Eisen und als Legierungsbestandteil Mangan. Das Diagramm enthält auch Linien des Anodenmaterials Wolfram. $BNC_{3,6}$ verhält sich entsprechend.

Tabelle 11

RFA mit $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ von $BNC_{3,9}$ bei 1050°C hergestellt

I	2Θ	n·λ		Zuordnung
w	25,54	3,358	3,360	Ca K_α
w	28,52	3,742	3,734	W L_{β_2} (3)
st	29,56	3,875	3,876	Fe K_α (2)
m	32,14	4,205	4,207	Mn K_α (2)
w	61,18	7,730	7,744	Fe K_{α_1} (4)
w	67,01	8,385	8,407	Mn K_{α_1} (4)

$BNC_{3,6}$ bei 1400°C dargestellt, zeigt Linien von weiteren Legierungsbestandteilen des Eisens, wie Mangan, Nickel, Chrom und Titan. Zusätzlich treten noch Linien von Calcium auf, das aus dem Bornitridtiegel stammt (Bindemittel).

Tabelle 12

RFA mit LiF von $BNC_{3,6}$ bei 1400°C hergestellt

I	2Θ	n·λ		Zuordnung
m	37,04	1,279	1,282	W L_{β_1}
st	42,85	1,471	1,476	W L_{α_1}
w	48,48	1,654	1,660	Ni K_α
vst	51,54	1,751	1,757	Fe K_{β_1}
vst	57,25	1,930	1,936	Fe K_{α_1}
w	62,85	2,100	2,104	Mn K_α
w	69,28	2,290	2,291	Cr K_α

RFA mit LiF von $BNC_{3,6}$ bei 1400°C hergestellt

(Fortsetzung)

I	2Θ	n·λ	Zuordnung
w	77,30	2,516	2,514 Ti $K\beta$
vw	79,15	2,566	2,564 W $L\beta_1$ (2)

RFA mit $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ von $BNC_{3,6}$ bei 1400°C hergestellt

I	2Θ	n·λ	Zuordnung
w-m	20,90	2,755	2,750 Ti $K\alpha$
vw	25,58	3,363	3,360 Ca $K\alpha$
w	26,68	3,505	3,513 Fe $K\beta_1$ (2)
st	29,55	3,874	3,876 Fe $K\alpha_1$ (2)
w	42,40	5,493	5,497 Ti $K\alpha_1$ (2)
w	44,93	5,804	5,808 Fe $K\alpha_1$ (3)
m	61,26	7,739	7,744 Fe $K\alpha_1$ (4)

5.6.12 Weitere Untersuchungen

5.6.12.1 Umsetzung mit $FeCl_3$

Die Bildung von Interkalationsverbindungen ist nicht auf Graphit beschränkt; sie ist möglich bei allen Kohlenstoffen, die eine zweidimensionale Struktur besitzen (75). Insbesondere die weichen oder graphitisierbaren Kohlenstoffe, die durch Flüssigphasenpyrolyse entstehen, sind zur Interkalation befähigt.

Es lag deshalb nahe, bei den Borcarbonitriden mit einem hohen Kohlenstoffgehalt eine Einlagerung mit $FeCl_3$ (76)(77)(78) zu versuchen.

Bei dieser Reaktion mit $BNC_{3,9}$ (300°C, 2d) und einem Molverhältnis von 5:1, wurde $FeCl_3$ zu $FeCl_2$ reduziert. Die drei diffusen Linien des bei 1050°C hergestellten Präparates sind verschwunden, es treten nur noch die Linien von $FeCl_2$ auf.

Die Reaktion von $BNC_{3,6}$ mit $FeCl_3$ wurde in zwei Ansätzen (4:1 und 1:1) durchgeführt (350°C/2d). Das überschüssige $FeCl_3$ wurde nach dem Abkühlen der Ampulle unter Stickstoff mechanisch von der Ampullenspitze entfernt.Die Röntgenaufnahme des homogen aussehenden Produkts des Ansatzes 4:1 enthält nur die drei stärksten Linien von $FeCl_3$.
Das mit Wasser behandelte Produkt enthält vier Linien, von denen zwei scharf und nicht zu deuten sind, mit einem d-Wert von 3,63 Å und 3,27 Å und zwei sehr breite Linien mit einem d-Wert von etwa 3,49 Å und 2,10 Å . Die beiden letzten Linien weisen auf eine Verwandschaft zum eingesetzten $BNC_{3,6}$ hin, das Linien bei einem d-Wert von 3,37 Å und 2,15 Å besitzt. Bei der Reaktion mit $FeCl_3$ und anschließender Wässerung muß also das $BNC_{3,6}$-Gitter eine Aufweitung um 0,1 Å erfahren haben.
Das Produkt von $FeCl_3$ mit $BNC_{3,6}$ (1:1) sieht heterogen aus. Die Röntgenaufnahme enthält neben starken $FeCl_2$-Linien noch fünf weitere. Zwei davon mit einem d-Wert von 3,63 Å und 3,27 Å stimmen mit den Linien des $BNC_{3,6}/FeCl_3$-Systems überein, das mit Wasser ausgewaschen wurde.
Beim Kochen in verdünnter Schwefelsäure findet man in der Lösung ein Fe:Cl-Verhältnis von 1:1,5, also auf alle Fälle kleiner als zwei, wie es auch die Röntgenaufnahme nahelegt. Im Rückstand findet man beim Aufschluß nach der Wurtzschmitt-Methode mit Diäthylenglykoldimethyläther und Natriumperoxid und potentiometrischer Titration von Chlorid nur einen Chlorgehalt von 1%.
Bemerkenswert ist weiter, daß auf der Röntgenaufnahme zwei Linien mit einem d-Wert von 4,75 Å (002) und 3,17 Å (003) mit den d-Werten für die 1.Stufe der Graphiteinlagerungsverbindung mit $FeCl_3$ übereinstimmen (c=9,50 Å). Es liegt also nahe, daß in $BNC_{3,6}$ graphitartige Bereiche, neben anderen, vorliegen, die einlagerungsfähig sind.
Ein anderes Problem ist der fehlende Chlorgehalt nach der Reaktion mit $FeCl_3$. Da bei den Reaktionsbedingungen schon ein beträchtlicher Chlordampfdruck geherrscht haben muß,

liegt eine Redoxreaktion nach dem Schema nahe:

$$2\ FeCl_3 \rightleftharpoons FeCl_2 + Cl_2$$

$$2\ C + Cl_2 \longrightarrow 2\ \diagup\!\!\diagdown C\text{-}Cl$$

Da in den Ampullen nach der Umsetzung noch immer ein Unterdruck herrschte, und auch kein Geruch von Chlor festzustellen war, muß das bei der Bildung des $FeCl_2$ freigewordene Chlor in Form von leicht flüchtigen (B,N,C)-Cl-verbindungen entwichen sein.
Auch technisches Bornitrid (Merck), das unter vergleichbaren Bedingungen (300°C/2d) mit $FeCl_3$ (4:1) ,nach vorherigem Tempern bei 1500°C im Stickstoffstrom, umgesetzt wurde, zeigt nach der Reaktion nur Linien von $FeCl_2$. Diese Reaktion verdient zweifellos weitere Untersuchung.

5.6.12.2 Lumineszenz

In der Literatur (79) (80) (81) wird beschrieben, daß durch geringe Kohlenstoffverunreinigungen in Bornitrid bei UV-Bestrahlung eine Photoluminiszenz beobachtet wird. Als Farbzentren werden Elektronen in Stickstoffleerstellen angesehen, die durch die Anwesenheit interstitieller Kohlenstoffatome oder Kohlenstoffcluster stabilisiert werden. Solche Defekte können unter anderem durch ESR-Spektroskopie untersucht werden.Allerdings ist in keiner Arbeit eine Korrelation der Meßgrößen mit dem Kohlenstoffgehalt der Bornitridproben quantitativ untersucht worden.
Die Bestrahlung von $BNC_{3,6}$ und $BNC_{3,9}$ und anderer Proben, in denen analytisch ein geringer Kohlenstoffgehalt festgestellt wurde, mit einer UV-Lampe brachte keinen Befund in dieser Richtung.Allerdings kann man auch nicht das Auftreten diskreter Energieniveaus erwarten, wie sie beim Einbau geringer Kohlenstoffmengen in das Bornitridgitter entstehen.

5.6.12.3 Extraktionsversuche

Eine Extraktion mit 1,2,4-Trichlorbenzol (bei 214°C) und Pyren (bei 400°C) erbrachte, wie bei der Thermolyse von Tetraalkylammoniumtetraphenyloboraten (siehe Kapitel 4.4), bei $BNC_{3,6}$ und $BNC_{3,9}$ keinen Nachweis auf kondensierte aromatische Systeme mit einem Molekulargewicht von ~ 500. Auch ein Versuch, niedermolekulare Bruchstücke durch Destillation in einem Quarzrohr an der HV zu isolieren, brachte kein Ergebnis.

5.7 Thermolyse anderer Borazine

5.7.1 Thermolyse von Hexamethylborazin

Man erhält bei mehreren Ansätzen nur sehr geringe Mengen einer porösen, pulvrigen, braunen Masse. Auf eine Analyse wurde deshalb verzichtet. Die Röntgenaufnahme enthält neben schwachen Eisenlinien drei Linien, die dem Bornitrid zugeordnet werden können. Der Eisennachweis nach Behandlung der Probe mit konzentrierter Salzsäure ergibt mit KSCN eine merkliche Rotfärbung.

I	4Θ	d	Zuordnung
st,br	53,0	3,36	BN (002)
w	59,0	3,03	
m,br	84,5	2,14	BN (100)
w,br	152,2	1,25	BN (110)

Die Reflexauswahl spricht für ein turbostratisches Gitter. Bei sämtlichen Versuchen gingen die Eisenbomben an den Schweißnähten auf. Offenbar entwickelt Hexamethylborazin bei der Pyrolyse eine starken Innendruck. Das erklärt auch die sehr geringe Substanzausbeute. Man kann nicht ausschließen, daß die Probe mit Luft in Berührung gekommen ist. Wahrscheinlich läßt sich das Undichtwerden der Eisenbomben durch eine intermediäre Reaktion freier Methylradikale mit dem besonders gestörten Eisengitter an der Schweißnaht erklären.

5.7.2 Thermolyse von B-Diphenylmethyl- N-Trimethylborazin

Bei der Pyrolyse von B-Diphenylmethyl,N-Trimethylborazin resultiert ein schwarzes, glänzendes Produkt. Die Analyse entspricht einer BNC_x-Phase der Zusammensetzung $BNC_{4,5}$.

Analyse:

B : 20,13 %

N : 26,05 %

schwarzer Rückstand : 54,51 %

Σ 100,69 %

Unter dem Mikroskop erkennt man aber, daß die Probe nicht einheitlich ist, sondern weißliche Einsprengsel in einer schwarzen Matrix enthält. Die Röntgenaufnahme zeigt neben schwachen Eisenreflexen noch drei Reflexe:

I	4Θ	d	Zuordnung
st,br	52,8	3,38	BN,Graphit (002)
w	87,6	2,07	BN,Graphit (101)
vw	101,8	1,79	BN,Graphit (102)

Neben dem breiten Reflex (002) tritt diesmal nicht (100), sondern sehr scharf (101) und sehr schwach (102) auf.
Damit der Reflex (100) verschwindet, müssen in dem trigonalen Grundgitter die Positionen (0,0), (1/3,2/3) und (2/3,1/3) gleich oft auftreten. Bezeichnet man unabhängig von der Besetzung mit Bor ,Stickstoff und Kohlenstoff die Gitterplatzkombinationen (0,0) und (2/3,1/3) mit A; (1/3,2/3) und (2/3,1/3) mit B und (0,0) und (1/3,2/3) mit C, so entspricht rhomboedrischer Graphit der Schichtfolge ABCABC...., also einem 3-Schichtgitter. Bezogen auf dieses Gitter haben die beobachteten Reflexe die Indizes (003),(101) und (103). Entsprechend der Rhomboederbedingung: hkl vorhanden nur für -h+k+l=3n sollte auch für das ideale Gitter (103) ausgelöscht sein. Da dies nicht vollständig der Fall ist, muß man schließen, daß das Material aus der Pyrolyse ein mit Stapelfehlern behaftetes rhomboedrisches Gitter besitzt. (85)

5.7.3 Pyrolyse von B-Trichlorborazin

Bei der Pyrolyse von B-Trichlorborazin passiert im Prinzip das gleiche wie bei der Pyrolyse von B-Dichlormethyl,N-Trimethylborazin (siehe Kapitel 5.7.4). Die Eisenbombe bläht sich infolge der HCl-Entwicklung auf. Es kommt zum Transport von Eisen. Die Quarzampulle erscheint nach der Reaktion stark angegriffen.
An einem unter dem Mikroskop herausgesuchten Brocken der porösen Substanz erhält man analytisch Bornitrid mit dem erwarteten B:N-Verhältnis von 1:1. Die Röntgenaufnahme enthält die Linien von BN und α-Fe.

5.7.4 Pyrolyse von B-Dichlormethyl-N-Trimethylborazin (83)

Bei der Pyrolyse von B-Dichlormethyl,N-Trimethylborazin bläht sich infolge eines gewaltigen Überdruckes die Eisenbombe auf. Das braune, heterogene Produkt enthält mehrere Phasen. In einer komplexen Reaktion reagieren sowohl die Eisenbombe als auch die Quarzampulle. Die sehr linienreiche Röntgenaufnahme enthält u.a. die Linien von α-Quarz, α-Cristobalit, α-Fe, BN und eventuell FeSi. Eine Analyse lohnte sich nicht.

5.8 Pyrolyse von $BCl_3 \cdot CH_3CN$

Die Pyrolyse von $BCl_3 \cdot CH_3CN$ schien lohnenswert, weil formal die Darstellung von BNC_2 unter HCl-Abspaltung nach der Gleichung $BCl_3 \cdot CH_3CN \xrightarrow{-3HCl} BNC_2$ möglich schien.
Die Zinkstaubdestillation in einem Kolben unter Inertgas führt bis zu einer Ölbadtemperatur von 230°C zu keiner Reaktion. Das $BCl_3 \cdot CH_3CN$ Addukt färbt sich nur gelb und schmilzt. Bei der Pyrolyse bei 1050°C in der Eisenbombe erhält man in einem Fall ein poröses, schwarz glänzendes Produkt. Unter dem Mikroskop kann man erkennen, daß das Produkt nicht homogen ist. Die Analyse bestätigt das B:N-Verhältnis von 1:1.

Analyse:

	B : 27,29 %
	N : 35,47 %
schwarzer Rückstand	: 37,54 %
	Σ 100,30 %

Die Röntgenaufnahme enthält nur vier Linien von Bornitrid. Das IR-Spektrum zeigt drei BN-analoge Banden bei 1375, 795 und 708 cm^{-1}.

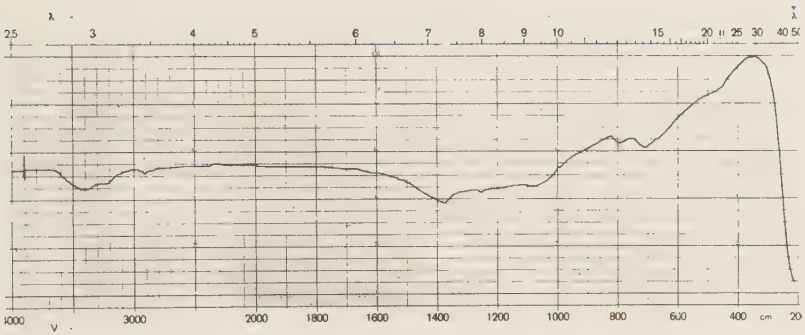


Abb. 44 IR-Spektrum nach der Pyrolyse von $BCl_3 \cdot CH_3CN$ bei 1050°C

Bei einem anderen Ansatz bei 1050°C und anschließendem Tempern bei 1400°C erhält man ein rotbraunes, stark eisenhaltiges Produkt. Die Guinieraufnahme enthält wieder vier Linien von Bornitrid und zusätzlich einige, die in ein hexagonales Schema passen (a=3,99 Å, c=5,09 Å) und wahrscheinlich aus einer eisenhaltigen Verunreinigung herrühren.

6. Allgemeines zur Umsetzung in Eisenbomben (82)

Wasserstoff ist fast ausschließlich ein Stahlschädling, er bewirkt Versprödung und Rißbildung. Die Wirkung hängt einerseits in starkem Maße davon ab, unter welchen Druck- und Temperaturbedingungen und in welcher Form (molekular oder atomar) der Wasserstoff auf den Stahl einwirkt, und andererseits von den Legierungselementen und vom Gefügezustand des Stahles. Ein Zustandsschaubild Eisen-Wasserstoff läßt sich trotz der Kenntnisse die man über die Löslichkeit des Wasserstoffes im Eisen hat, nicht aufstellen. Insgesamt wirkt Wasserstoff wie ein Legierungselement, das die Härtbarkeit steigert und den Austenit stabilisiert.

Die Löslichkeit des Wasserstoffs im Eisen ist bei Raumtemperatur gering, sie steigt mit steigender Temperatur. Beim Übergang von α - zum γ-Eisen und von δ- Eisen zum flüssigen Zustand nimmt sie sprunghaft zu, beim Übergang von γ - zum δ-Eisen offenbar ab. Trägt man den Logarithmus der Löslichkeit gegen die reziproke Temperatur auf, so erhält man in den einzelnen Phasen Geraden. Der gelöste Wasserstoff wird sowohl im α-als auch im γ-Eisen auf Zwischengitterplätzen eingelagert. Abgesehen von der Temperatur ist die Wasserstofflöslichkeit im Eisen vom äußeren Wasserstoffdruck abhängig, dessen Quadratwurzel sie proportional ist (Sievert'sche Regel).Das spricht für folgenden Mechanismus:

$$H_2(\text{Gas}) \rightleftharpoons 2H\ (\text{Metall}) \qquad k=c_H^2 / p_{H_2} \qquad c_H = \sqrt{k\ p_{H_2}}$$

Der sehr kleine Atomradius von Wasserstoff erleichtert die Diffusion, die auch in ionisiertem Zustand, d.h. als Proton, vor sich gehen kann. Der im Stahl aufgenommene Wasserstoff vermindert die Zähigkeit, wodurch die Reißfestigkeit stark reduziert wird. Diese Wasserstoffversprödung äußert sich um so stärker, je größer die Festigkeit bzw. die Härte des Werkstoffes ist. Der entscheidende Einfluß des Gefüges zeigt sich darin, daß in austenitischen Stählen, trotz ihrer großen Löslichkeit für Wasserstoff, keine nennenswerte Wasserstoffver-

sprödung auftritt.Dies dürfte mit der geringeren Diffusionsgeschwindigkeit, mit den anderen Verformungsbedingungen im flächenzentrierten Gitter und mit der isotropen Einlagerung des Wasserstoffs in den Oktaederlücken zusammenhängen.
Kohlenstoff und Stickstoff bewirken eine Stahlhärtung der Oberfläche durch Diffusion (Carbonisierung, Nitridierung, Carbonitrierung). Bei meinen Pyrolysen in der Eisen-(Stahl-)bombe wurden Siederohre aus Baustahl mit der Bezeichnung FT37 mit den Hauptbestandteilen Eisen und Mangan verwendet. Als Schweißdraht diente reines Eisen mit einer Kupferhülle zum autogenen oder Elektroschweißen.
Bei der Pyrolyse von Borazinen in verschlossenen, evakuierten Pyrexampullen (66)(67) findet man im Massenspektrum neben anderen Produkten Wasserstoff. Für die Bildung von Wasserstoff formulierten die Autoren eine intermolekulare Reaktion zwischen benachbarten Borazinmolekülen bzw. eine Radikalreaktion.
Die Verhältnisse im Vakuum sind natürlich nicht auf die Pyrolyse in den Eisenbomben übertragbar, da hier wesentlich andere Zwischenzustände durchlaufen werden, wie man aus den REM-Aufnahmen beobachten kann. Auch kann natürlich durch möglicherweise hohe Gasdrücke und Radikalrekombinationen an der Eisen- bzw. Quarzwand die Konzentration an atomaren Spezies gering sein.

Tatsache ist jedenfalls, daß die Eisenbomben nach den Abkühlen oder Abschrecken keinen Innendruck mehr besaßen. Die Produkte enthielten bei den ersten Versuchen zum Teil Wasserstoffgehalte von $\approx$1 Gew.%. Wahrscheinlich kann also der Wasserstoff bei den hohen Temperaturen und langen Standzeiten durch den Eisentiegel entweichen. Auffällig ist, daß bei der Entwicklung von Chlor oder HCl im Inneren die Bombe sich merklich aufbläht. Eine Änderung der mechanischen Eigenschaften des Eisens durch Oberflächenreaktion mit HCl oder Chlor ist wenig plausibel. Vermutlich zersetzen sich diese chlorhaltigen Ausgangsstoffe so schnell, daß zeitweilig ein höherer Innendruck aufgebaut wird.

Die festhaftenden Überzüge an den Quarzampullen wurden bei ausgewählten Proben im Rasterelektronenmikroskop untersucht. Durch mechanisches Abkratzen abgetrennte Flitter erwiesen sich

als röntgenamorph. Eine Analyse war wegen der geringen Menge nicht möglich. Ein chemisches Auflösen hätte wenig Sinn gehabt, da sich die Überzüge, wie auch die Borcarbonitride saurem Angriff gegenüber sehr resistent verhalten. Ein alkalischer Aufschluß hätte aber auch die Quarzampullen bei höherer Temperatur stark angegriffen. Allgemein kann man natürlich festhalten, daß die chemischen Verhältnisse bei der Pyrolyse wegen der Bildungsmöglichkeit anderer Produkte, wie CH_4 und anderer Kohlenwasserstoffe, HCN, $(CN)_2$, Amine und eventuell Borane usw. so kompliziert sein müssen, daß unsere Versuche keine Rückschlüsse darauf zulassen.

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit behandelt die Chemie von Bornitrid-Kohlenstoff-Mischphasen bei niederen Drücken. Zur Herstellung wurden Feststoffreaktionen benutzt, über deren Ablauf und teilweise flüssig/gasförmige Zwischenstufen nur wenig bekannt ist. Meist wurde von vornherein Bor und Stickstoff äquimolar eingesetzt.

Die Umsetzungen erfolgten unter Argon- oder Stickstoffstrom bei Temperaturen bis 1500°C im Silitrohrofen oder bei flüchtigen Edukten unter Argon in ausgeheizten Quarzampullen, die sich in zugeschweißten Eisen-(Stahl-)bomben befanden bei Temperaturen bis maximal 1100°C. Die Darstellung homogener Präparate ist dabei im Regelfall davon abhängig, ob die Reaktion über die Gasphase geht oder einen flüssigen Übergangszustand durchläuft, oder die Pyrolyse in fester Phase abläuft.

Bei der Umsetzung salzartiger Ausgangsverbindungen (B_2O_3 und Na_2CN_2, bzw. Al_4C_3, AlN und AlB_{12}) erhält man nach saurer bzw. basischer Aufarbeitung amorphe Produkte, die durch Transportreaktionen mit dem Tiegelmaterial verunreinigt sind.

Die Thermolyse von Boranaddukten in der Eisenbombe gestaltete sich insofern schwierig, da durch die schon bei Raumtemperatur erheblichen Dampfdrücke der Edukte die Proben verbrannten oder bei höherer Temperatur explodierten. Die wenigen isolierbaren Produkte waren heterogen, röntgenamorph oder enthielten turbostratisches Bornitrid.

Die Umsetzung von B_2O_3 oder $B(OH)_3$ mit Harnstoff, bzw. Urotropin und einer Kohlenstoff liefernden Komponente gibt heterogene BN-haltige Produkte.

Bei der Pyrolyse von Tetraalkylammoniumtetraphenyloboraten resultierten einheitlich aussehende Produkte, die aber nur einen geringen Bor- und Stickstoffgehalt aufweisen und eine ungefähre Zusammensetzung BNC_{34} bzw. BNC_{44} besitzen.

Der Schwerpunkt der Arbeit lag bei der Pyrolyse substituierter Borazine, in erster Linie B- und N-Triphenylborazin. Man findet metallisch glänzende Blättchen. Ihr mechanisches Verhalten ist für Schichtverbindungen typisch, also beim Verreiben schmierig. Die Primärkristallite sind annähernd kugelförmig ausgebildet. Die Teilchengröße ist sehr gering, sie liegt in der Größenordnung schlecht kristallisierter Ruße, wächst aber wie bei diesen mit steigender Temperatur.

Die Dichte verhält sich analog. Sie liegt aber noch erheblich unter den Werten von Bornitrid und Graphit und weist daraufhin, daß die Borcarbonitride ein beträchtliches Porenvolumen besitzen.

Die Produkte aus der Thermolyse von B-Triphenylborazin besitzen eine ungefähre Zusammensetzung $BNC_{3,9}$; bei der Pyrolyse von N-Triphenylborazin erhält man Produkte der Zusammensetzung $BNC_{3,6}$. Auch bei höherer Temperatur ändert sich die Zusammensetzung nicht wesentlich. Als günstigste Bedingungen für die Darstellung regulusartiger, intensiv glänzender Proben erwiesen sich eine Aufheizgeschwindigkeit von 2°/min und ein zwölfstündiger Haltepunkt bei $500^{\circ}C$. Mit diesen Proben wurden die physikalischen Messungen durchgeführt. Man findet in einigen Pulverdiagrammen geringfügige Verunreinigungen von α-Fe, Fe_3Si, Fe_3B und β-SiC.

Gewöhnlich enthalten sie, bei den bei $1050^{\circ}C$ hergestellten Präparaten, maximal drei verbreiterte Reflexe, allerdings ohne den allgemeinen Typ (hkl), so daß eine Unterscheidung, ob eine Schichtstapelung vom Bornitrid- oder Graphittyp vorliegt, kaum getroffen werden kann. Auf alle Fälle liegt aber eine turbostratische Stapelfehlordnung vor. Bei $BNC_{3,9}$ kann man in einigen Fällen die Bildung neuer, geordneter Phasen beobachten, die sich hexagonal indizieren lassen und eine 2-Schicht bzw. 3-Schichtanordnung besitzen. Ein Strukturmodell liefert eine mögliche Erklärung. Bei $BNC_{3,6}$ findet man nur in einem Fall eine Phasentrennung. Wegen der geringen Menge kann man in beiden Fällen die chemische Zusammensetzung nicht angeben.

Neben der röntgenographischen Charakterisierung war die chemische Analyse wichtig, aber auch schwierig. Da die Proben gegenüber saurem Angriff sehr resistent sind, mußten sie durch eine KOH-Schmelze oder in einer Parrbombe mit HF aufgeschlossen werden. Der Kohlenstoff blieb in der Regel als schwarzer Rückstand übrig; so zeigte z.B das ESCA-Spektrum nach dem HF-Aufschluß keine Bor- und Stickstoffsignale mehr. Die Verbrennung im Sauerstoffstrom stimmt grob mit den Werten der KOH- bzw. HF-Aufschlüsse überein. Als unabhängige Methode zur Kohlenstoffbestimmung kommt sie wegen der Fehlerhaftigkeit der Absorptionsmessungen nicht in Betracht.

Die ESCA-Spektren von BNC_x beweisen, daß die Bindungsverhältnisse denen im reinen Bornitrid und Graphit sehr nahe stehen, aus den IR-Spektren folgt, daß die (B-N)- Einheit in der parakristallinen Kohlenstoffmatrix weitgehend erhalten bleibt unter geringer Schwächung der B-N-Bindungsstärke. Rekristallisation bei $1500^{o}C$ führt zu neuen, besser kristallinen Phasen unter Schwächung der Bindungen; diese Phasen sollten einen Schlüssel zur Deutung der Stapelung in B-N-C-Phasen darstellen, was aber bisher nicht gelang.

Die Röntgenfluoreszenzanalyse weist als Verunreinigung der Präparate Eisen und seine Legierungsbestandteile nach. Sie werden durch Transportreaktionen unter den reduzierenden Bedingungen abgeschieden.

REM-Aufnahmen verdeutlichen die Bildungsbedingungen der BNC_x-Phasen, die einen flüssigen Übergangszustand durchlaufen, zum Teil aber auch über die Gasphase führen können. Kristalline Begrenzungsflächen fehlen wegen des Wachstums fern vom Phasengleichgewicht

BNC_x (x = 3,6 und 3,9) katalysiert anfänglich die Oxidation der schwefligen Säure besser als NH_3-beladene Ruße, es wird aber chemisch verändert und in der katalytischen Wirkung geschädigt.

Beim Versuch, $FeCl_3$ in die Schichtstruktur einzulagern, reduziert es $FeCl_3$ zu $FeCl_2$, zusätzliche Hinweise auf eine solche Einlagerung findet man für x= 3,6.

Nach der Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit und der Bandlücke sind diese Phasen Halbleiter.

Soweit untersucht, zeigen die Proben keine Photolumineszenz bei UV-Anregung und enthalten keine mit 1,2,4- Trichlorbenzol oder Pyren extrahierbaren niedermolekularen Anteile.

Auch bei der Pyrolyse von Hexamethylborazin, B-Diphenylmethyl-N-Trimethylborazin, B-Dichlormethyl-N-Trimethylborazin und $BCl_3 \cdot CH_3CN$ entstehen wechselnde Mengen, teilweise heterogener, turbostratischer bzw. rhomboedrischer Borcarbonitride. B-Trichlorborazin liefert natürlich reines Bornitrid.

Meine Arbeit ist die erste, die sich mit der genauen Stöchiometrie und physikalischen Messungen der Borcarbonitride beschäftigt. In bisherigen, vornehmlich russischen Veröffentlichungen war nur die Rede von einer Phase der Zusammensetzung "BNC". Die Grundvoraussetzung für weitere Untersuchungen dieser Verbindungen , deren Phasenbreite weiter unklar ist, sind verbesserte Präparationsmethoden, da ja, wie in dieser Arbeit berichtet, nur stark gestörte Gitter bei der Umsetzung in Eisenbomben resultieren.

Da die Borazine sublimierbar sind, könnten BNC_x-Phasen nach dem Aufwachsverfahren an durch Hochfrequenzinduktion erhitzte Graphitscheibchen in einem Wasserstoffstrom niedergeschlagen werden. Metallische Substrate scheiden wegen der Bildungsmöglichkeit interstitieller Verbindungen aus. Insbesondere könnte dadurch natürlich der Temperaturbereich der Untersuchung erweitert werden. Möglich ist auch ein epitaktisches Wachstum, da sich die Gitterparameter von Bornitrid und Graphit kaum unterscheiden. Auch die Verunreinigung durch Fremdatome könnte dadurch wesentlich verringert werden.

A N H A N G

Röntgenographische Tabellen

und

Massenspektren

Pulveraufnahmen aus verschiedenen Ansätzen:

B_2O_3 und Na_2CN_2

I	4Θ	Θ	d	Zuordnung
vst	44,0	11,00	4,040	α-Cristobalit
st	51,2	12,80	3,480	α-Al_2O_3
w	53,2	13,30	3,351	BN
w	56,9	14,23	3,137	α-Cristobalit
w-m	63,1	15,78	2,836	α-Cristobalit
st	70,3	17,58	2,553	α-Al_2O_3
m	72,2	18,05	2,488	α-Cristobalit
m	75,6	18,90	2,380	α-Al_2O_3
st	86,8	21,70	2,085	α-Al_2O_3
vw	89,8	22,45	2,019	α-Cristobalit
w	94,2	23,55	1,929	α-Cristobalit
w	97,3	24,33	1,871	α-Cristobalit
m	105,2	26,30	1,740	α-Al_2O_3
vw	108,3	27,08	1,694	α-Cristobalit
st	115,3	28,83	1,599	α-Al_2O_3
vw	120,9	30,23	1,531	α-Cristobalit
vw	124,2	31,05	1,495	α-Cristobalit
vw	130,4	32,60	1,431	α-Cristobalit
m	133,2	33,30	1,404	α-Al_2O_3
m	136,7	34,18	1,372	α-Al_2O_3
vw	141,3	35,33	1,333	α-Cristobalit
vw	145,6	36,40	1,299	α-Cristobalit
m	154,2	38,55	1,237	α-Al_2O_3
w	161,6	40,40	1,189	α-Al_2O_3

Al_4C_3, AlN und AlB_{12}

I	4Θ	Θ	d	Zuordnung
st	44,1	11,03	4,040	α-Cristobalit
st	51,3	12,83	3,473	α-Al_2O_3
vw	57,0	14,25	3,132	α-Cristobalit
w	63,0	15,75	2,840	α-Cristobalit
st	70,4	17,60	2,550	α-Al_2O_3
w	72,3	18,08	2,485	α-Cristobalit
m-st	75,7	18,93	2,377	α-Al_2O_3
vst	86,8	21,70	2,085	α-Al_2O_3
vw	94,3	23,58	1,928	α-Cristobalit
vw	97,4	24,35	1,870	α-Cristobalit
m	105,3	26,33	1,738	α-Al_2O_3
vst	115,2	28,80	1,600	α-Al_2O_3
w	122,8	30,70	1,510	α-Al_2O_3
m	133,3	33,33	1,403	α-Al_2O_3
m	136,8	34,20	1,372	α-Al_2O_3
w	161,5	40,38	1,190	α-Al_2O_3
vw	165,2	41,30	1,168	α-Al_2O_3
w	172,8	43,20	1,126	α-Al_2O_3

Pyrolyse von $BH_3 \cdot N$+

I	4Θ	Θ	d	Zuordnung
st,br	52,75	13,19	3,37	BN (002)
w,br	83,8	20,95	2,16	BN (100)

B_2O_3 und Urotropin

I	4Θ	Θ	d	Zuordnung
w	29,2	7,30	6,067	B_2O_3
st,br	52,9	13,23	3,37	BN oder Graphit
w	55,5	13,88	3,215	B_2O_3

$B(OH)_3$ und Urotopin in der Eisenbombe

vst	53,3	13,33	3,345	BN (002)
m	83,3	20,83	2,168	BN (100)
w	109,8	27,45	1,673	BN (004)
m	152,3	38,08	1,250	BN (110)
w	164,6	41,15	1,172	BN (112)

B_2O_3, Harnstoff und Glucose

w	35,4	8,85	5,011	
m	39,7	9,93	4,473	
w	48,5	12,13	3,670	
st,br	52,2	13,05	3,41	BN oder Graphit

B_2O_3, Harnstoff und Pyromellitsäure

m	29,3	7,33	6,046	B_2O_3
m	33,1	8,28	5,356	
m	52,9	13,23	3,370	BN oder Graphit
m	56,0	14,00	3,187	B_2O_3

B_2O_3, Harnstoff und Mellitsäure

w,br	35,0	8,75	5,07	
st,br	53,0	13,25	3,36	BN(002) oder Graphit(002)
w,br	83,8	20,95	2,16	BN(100) oder Graphit(100)

Pyrolyse von Tetrabutylammoniumtetraphenyloborat(BNC_{44})

I	4Θ	Θ	d	Zuordnung
m	32,9	8,225	5,389	
m	50,8	12,70	3,507	α-Al_2O_3
vw	52,5	13,13	3,395	
m	60,7	15,17	2,945	
m	70,2	17,55	2,557	α-Al_2O_3
w	75,3	18,83	2,389	α-Al_2O_3
m-st	86,6	21,65	2,090	α-Al_2O_3
m-st	89,2	22,30	2,032	
w	105,1	26,28	1,741	α-Al_2O_3
m-st	115,0	28,75	1,603	α-Al_2O_3
vw	133,0	33,25	1,406	α-Al_2O_3
w	136,3	34,08	1,376	α-Al_2O_3
w	154,8	38,70	1,233	α-Al_2O_3

Pyrolyse von Tetramethylammoniumtetraphenyloborat (BNC_{34})

I	4Θ	Θ	d	h k l	$4\Theta_{ber.} - 4\Theta_{exp.}$	
w	46,3	11,58	3,842	0 0 1	0,01	
vst	58,8	14,70	3,038	1 0 1	0,08	
w	70,9	17,73	2,532	1 1 1	0,06	
w	72,2	18,05	2,488	2 0 0	0,10	orthorhombisch
w	78,9	19,73	2,284	0 2 0	0,20	a= 4,98 $\pm$ 0,01
m	86,4	21,60	2,094	2 0 1	0,17	b= 4,58 $\pm$ 0,01
w-m	95,4	23,85	1,907	2 1 1	0,27	c= 3,84 $\pm$ 0,01
w	97,2	24,30	1,873			
vw	121,2	30,30	1,528	0 3 0	0,13	
vw	125,2	31,30	1,484			
vw	129,5	32,38	1,440	2 1 2	0,39	

Umsetzung von "BNC_{44}" mit $FeCl_3$

I	4Θ	Θ	d	Zuordnung
st	30,4	7,60	5,829	$FeCl_2$
w	31,8	7,95	5,574	$FeCl_2 \cdot 2H_2O$
w	41,2	10,30	4,311	$FeCl_2 \cdot 2H_2O$
w	57,9	14,48	3,084	$FeCl_2$
vw	61,8	15,45	2,894	$FeCl_2 \cdot 2H_2O$
w	64,6	16,15	2,771	$FeCl_2 \cdot 2H_2O$
st	70,2	17,55	2,557	$FeCl_2$
m	101,4	25,35	1,801	$FeCl_2$

Die in der Pulveraufnahme enthaltenen Linien von α-Al_2O_3 wurden ausgelassen.

$BNC_{3,9}$ bei 1300°C/2d getempert

I	4Θ	Θ	d	h k l	$4\Theta_{ber.} - 4\Theta_{exp.}$
w	49,10	12,28	3,626	2 1 0	0,20
w	53,15	13,29	3,354	0 0 2	0,03
st	67,30	16,83	2,663	3 1 0	0,21
w	72,30	18,08	2,485	3 1 1	0,09
w	83,00	20,75	2,176	1 0 3	0,04
vw	102,60	25,65	1,781	4 1 2	0,01
w	109,95	27,49	1,670	5 0 2	0,00
w	126,50	31,63	1,470	6 1 0	0,13
w	129,75	32,44	1,437	2 2 4	0,19

hexagonal { a= 11,12 Å ± 0,02
c= 6,70 Å ± 0,01

$BNC_{3,9}$ bei 1300°C/2d und 1500°C/2h getempert

I	4Θ	Θ	d	h k l	$4\Theta_{ber.} - 4\Theta_{exp.}$
st,br	52,3	13,08	3,408	0 0 3	0,08
w	58,7	14,68	3,043		
vw	60,1	15,03	2,973	3 1 1	0,20
w	63,9	15,98	2,801	4 0 0	0,25
vw	77,9	19,48	2,312	3 2 2	0,34
w	83,3	20,87	2,168	4 0 3	0,04
m	84,9	21,23	2,129	4 2 0	0,16
w-m	89,8	22,45	2,019	5 1 0	0,06
w	92,0	23,00	1,973	3 1 4	0,10
m	94,8	23,70	1,918	2 0 5	0,05
w	151,2	37,80	1,258	5 5 2	0,12
w	152,7	38,18	1,247	9 0 0	0,35

hexagonal { a= 12,99 Å ± 0,03
c= 10,21 Å ± 0,03

$BNC_{3,9}$ bei 1350°C/2d getempert

w	34,5	8,63	5,140	0 0 2	0,20
W	42,3	10,58	4,201	1 0 2	0,02
st,br	51,8	12,95	3,440	0 0 3	0,10
w	60,2	15,05	2,969	2 0 2	0,22
w	63,0	15,75	2,840		
w	69,2	17,30	2,592	0 0 4	0,20
w	72,3	18,08	2,485	2 0 3	0,22
vw	75,0	18,75	2,398	3 0 0	0,21
q	83,0	20,75	2,176	3 0 2	0,18
m	87,5	21,88	2,070	0 0 5	0,05
m	90,4	22,60	2,006	3 1 0	0,24

Fortsetzung: $BNC_{3,9}$ bei 1350°C/2d getempert

I	4Θ	Θ	d	h k l	$4\Theta_{ber.} - 4\Theta_{exp.}$
w	93,8	23,45	1,937	2 2 2	0,27
w	101,3	25,33	1,802	4 0 0	0,09
w	106,0	26,50	1,728	3 1 3	0,19
w-m	115,3	28,83	1,599	4 0 3	0,07
w	120,0	30,00	1,542		
w	134,2	33,55	1,395	3 2 4	0,11
w	143,2	35,80	1,318	4 2 2	0,06

hexagonal a= 8,33 Å ± 0,02
c=10,34 Å ± 0,03

$BNC_{3,9}$ bei 1400°C/2d getempert

w-m	32,0	8,00	5,539	1 0 1	0,07
m	41,3	10,33	4,301	1 1 1	0,09
w	44,5	11,13	3,995		
st	52,3	13,08	3,408	0 0 2	0,00
w	59,6	14,90	2,998		
w	62,2	15,55	2,876	3 0 1	0,30
w	64,9	16,23	2,759	2 2 0	0,08
w	86,4	21,60	2,094	3 1 2	0,01
w	90,9	22,73	1,996	4 1 1	0,05
w	93,5	23,38	1,943		

hexagonal { a= 11,03 ± 0,03
c= 6,82 ± 0,02

$BNC_{3,9}$ bei 1500 °C getempert

I	4Θ	Θ	d	h k l	$4\Theta_{ber.} - 4\Theta_{exp.}$
w	36,3	9,08	4,887	2 0 0	0,32
m	51,0	12,75	3,493	0 0 3	0,34
st	64,7	16,18	2,767	3 0 2	0,27
w	70,4	17,60	2,549	1 0 4	0,01
vw	74,1	18,53	2,426	4 0 0	0,12
vw	80,3	20,08	2,246		
w	91,5	22,88	1,983	1 1 5	0,29
w-m	97,6	24,40	1,866	3 3 0	0,07
vw	101,4	25,35	1,801	4 2 1	0,24
w	109,1	27,28	1,682	1 1 6	0,15
w	111,8	27,95	1,645	3 3 3	0,26
w	119,8	29,95	1,544	6 0 2	0,04
vw	122,0	30,50	1,519	3 3 4	0,42
w	134,9	33,73	1,388	4 4 1	0,21
vw	137,7	34,43	1,364	4 3 4	0,08
vw	149,2	37,30	1,272	4 3 5	0,01
vw	152,2	38,05	1,251	5 2 5	0,01

hexagonal

a= 11,19 Å ± 0,04

c= 10,57 Å ± 0,04

$BNC_{3,9}$ bei 1050°C dargestellt und in konz. H_2SO_4 gekocht

I	4Θ	Θ	d	h k l	$4Θ_{ber.} - 4Θ_{exp.}$
m	24,0	6,00	7,375	0 0 1	0,06
st	48,4	12,10	3,678	0 0 2	0,01
m	57,5	14,38	3,105	2 0 0	0,04
vst	60,2	15,05	2,969	2 1 0	0,02
vst	62,8	15,70	2,849	2 0 1	0,30
m	68,o	17,00	2,637	2 2 0	0,12
w	75,8	18,95	2,374	0 4 1	0,01
st	78,4	19,60	2,298	1 3 2	0,02
m	81,4	20,35	2,217	1 4 1	0,02
m	89,1	22,28	2,034	3 1 0	0,24
w-m	98,8	24,70	1,845	1 5 1	0,18
w-m	101,5	25,38	1,799	2 2 3	0,11
w-m	104,4	26,10	1,752	0 4 3	0,06
vw	112,7	28,18	1,633	0 6 1	0,18
w	121,3	30,33	1,527	2 4 3	0,01
w	124,7	31,18	1,489		
w	143,6	35,90	1,315	1 3 5	0,18

orthorhombisch
- a = 6,21 Å ± 0,01
- b = 10,03 Å ± 0,02
- c = 7,36 Å ± 0,01

Guinieraufnahme von $BNC_{3,6}$ bei 1050°C hergestellt und bei 1300°C zwei Tage getempert

I	4Θ	Θ	d	h k l	$4\Theta_{ber.} - 4\Theta_{exp.}$
w	24,280	6,070	7,284	0 0 1	0,22
w	48,504	12,126	3,667	0 0 2	0,11
vw	57,708	14,427	3,092	2 0 0	0,25
m	60,148	15,037	2,969	2 1 0	0,07
vw	62,540	15,635	2,858	2 0 1	0,05
vw	62,880	15,720	2,843		
w	63,636	15,909	2,810		
vvw	67,590	16,897	2,650		
w	68,248	17,062	2,625	2 2 0	0,36
vw	68,834	17,209	2,604		
vw	75,668	18,917	2,376	0 4 1	0,13
m	78,438	19,609	2,295	1 3 2	0,06
vw	81,136	20,284	2,222		
vw	88,888	22,222	2,037	3 1 0	0,23
vw	99,424	24,856	1,832		
vw	101,436	25,359	1,798	2 2 3	0,17
vw	104,536	26,134	1,749	0 4 3	0,20
vw	130,862	32,715	1,425		
vw	132,764	33,191	1,407		
vw	168,554	42,138	1,148		

Die indizierten Reflexe stimmen mit denen aus dem Ansatz von $BNC_{3,9}$ überein, der in konz. H_2SO_4 gekocht wurde.

Umsetzung von $BNC_{3,9}$ mit $FeCl_3$ (5:1)

I	4Θ	Θ	d	Zuordnung
m	30,3	7,58	5,848	$FeCl_2$
w	58,3	14,58	3,063	$FeCl_2$
st	70,7	17,68	2,539	$FeCl_2$
w	77,3	19,33	2,329	$FeCl_2$
w	93,1	23,28	1,951	$FeCl_2$
m	101,4	25,35	1,801	$FeCl_2$
w	106,3	26,58	1,723	$FeCl_2$
w	126,4	31,58	1,472	$FeCl_2$
w	131,7	32,92	1,418	$FeCl_2$
w	142,7	35,68	1,322	$FeCl_2$
w	149,5	37,38	1,270	$FeCl_2$
w	170,7	42,68	1,137	$FeCl_2$

Umsetzung von $BNC_{3,6}$ mit $FeCl_3$ (4:1)

I	4Θ	Θ	d	Zuordnung
m	30,9	7,73	5,735	$FeCl_3$
st	66,8	16,70	2,683	$FeCl_3$
m	86,3	21,57	2,096	$FeCl_3$

$BNC_{3,6}/FeCl_3$ (4:1) mit H_2O behandelt

st	49,0	12,25	3,633
m,br	51,0	12,75	3,49
w	54,6	13,65	3,267
w,br	86,1	21,53	2,10

Umsetzung von $BNC_{3,6}$ mit $FeCl_3$ (1:1)

I	4Θ	Θ	d	Zuordnung
m	30,3	7,58	5,848	$FeCl_2$
w	37,4	9,35	4,745	Graphit/$FeCl_3$ (002)
m	49,0	12,25	3,633	
vw	54,5	13,63	3,273	
w	56,3	14,08	3,170	Graphit/$FeCl_3$ (003)
w	58,3	14,58	3,063	$FeCl_2$
st	70,7	17,68	2,539	$FeCl_2$
vw	77,3	19,33	2,329	$FeCl_2$
w	93,0	23,25	1,953	$FeCl_2$
m	101,4	25,35	1,801	$FeCl_2$
w	106,3	26,58	1,723	$FeCl_2$
w	126,4	31,58	1,472	$FeCl_2$
vw	131,7	32,92	1,418	$FeCl_2$
vw	142,7	35,68	1,322	$FeCl_2$
w	170,7	42,68	1,137	$FeCl_2$
vw	172,8	43,20	1,126	

$BNC_{3,6}/FeCl_3$ mit H_2O behandelt

m	49,0	12,25	3,633
vw	54,5	13,63	3,273

Pyrolyse von Hexamethylborazin

I	4Θ	Θ	d	Zuordnung
st,br	53,0	13,25	3,36	BN (002)
w	59,0	14,75	3,03	
m,br	84,5	21,04	2,14	BN (100)
m	89,2	22,30	2,032	α-Fe
w,br	152,2	38,05	1,25	BN (110)

Pyrolyse von B-Diphenylmethyl,N-Trimethylborazin

st,br	52,8	13,20	3,38	BN,Graphit (002)
w,br	87,6	21,90	2,07	BN,Graphit (101)
st	89,2	22,30	2,032	α-Fe
vw	101,8	25,45	1,794	BN,Graphit (102)
w	130,0	32,50	1,435	α-Fe
w	164,2	41,05	1,174	α-Fe

Pyrolyse von B-Trichlorborazin

w	49,0	12,25	3,633	
st	53,3	13,33	3,345	BN (002)
w	83,3	20,83	2,168	BN (100)
st	90,5	22,63	2,004	α-Fe
w	110,2	27,55	1,667	BN (004)
w	132,2	33,05	1,414	α-Fe
w	152,1	38,03	1,251	BN (110)
w	167,7	41,93	1,154	α-Fe

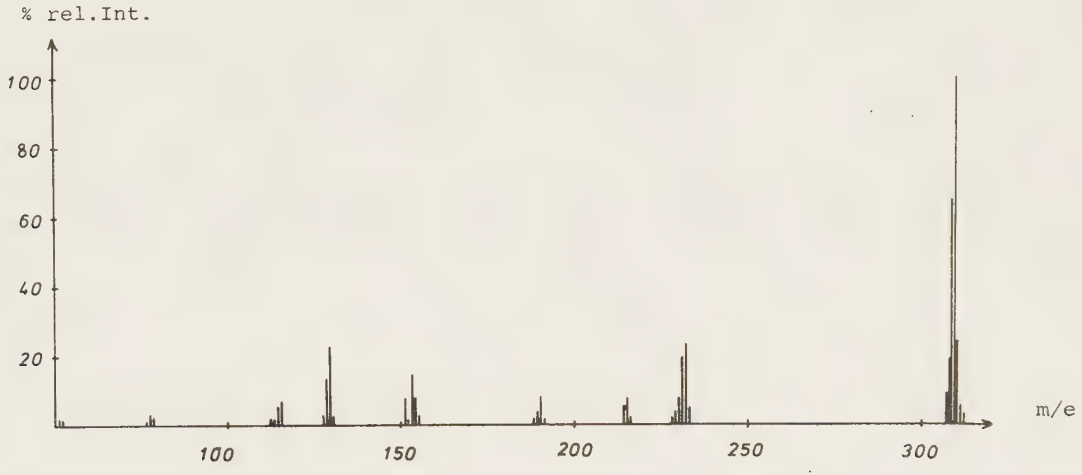
Pyrolyse von $BCl_3 \cdot CH_3CN$ (1050°C/2d)

I	4Θ	Θ	d	Zuordnung
st	53,3	13,33	3,345	BN (002)
m	83,5	20,88	2,163	BN (100)
vw,br	87,5	21,88	2,07	BN (101)
w	152,3	38,08	1,250	BN (110)

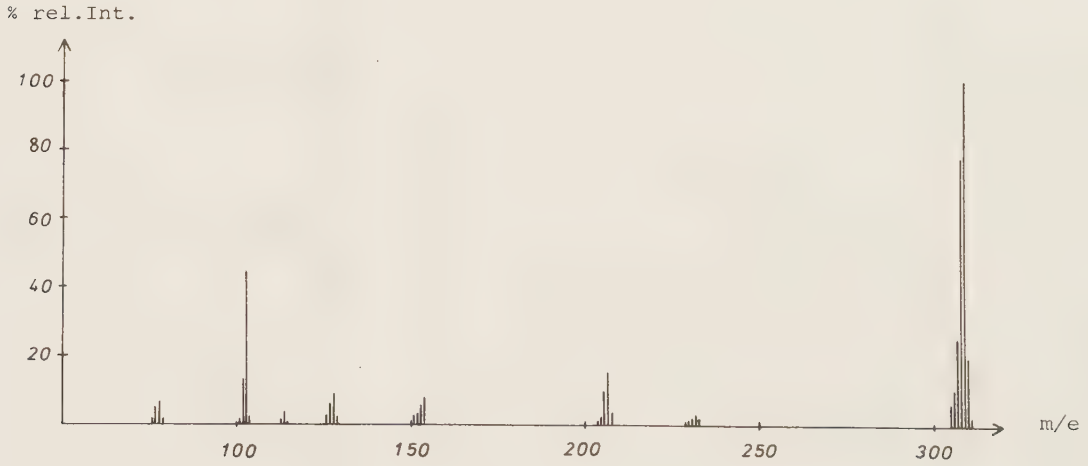
Guinieraufnahme aus der Pyrolyse von $BCl_3 \cdot CH_3CN$ bei 1400°C/2d getempert

st	53,504	13,376	3,330	BN (002)
w	83,148	20,787	2,170	BN (100)
st	90,828	22,707	2,000	(110)
vw	105,580	26,395	1,733	(200)
vw	142,308	35,577	1,324	BN (104)
vw	144,328	36,082	1,308	(210)
vw	148,952	37,238	1,273	(004)
vw	151,848	37,962	1,252	BN (110)
vw	167,716	41,929	1,153	(300)

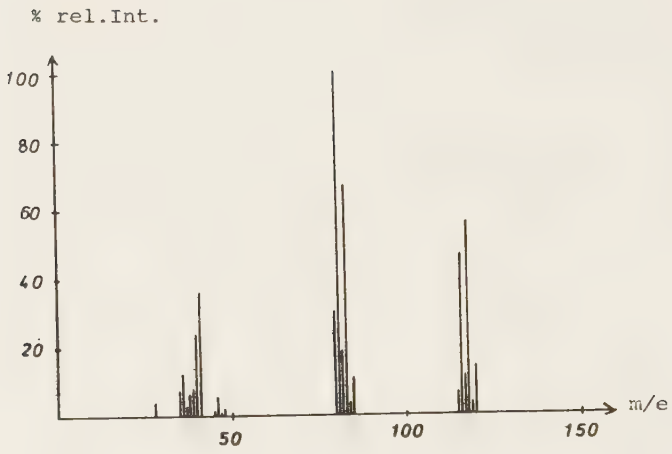
Die unbekannten Linien passen in ein hexagonales Schema mit a = 3,99 Å und c = 5,09 Å.



Massenspektrum von B-Triphenylborazin



Massenspektrum von N-Triphenylborazin



Massenspektrum von BCl_3 CH_3CN

Literatur

(1) Corrigan,F.R. und Bundy,F.P.: J.Chem.Phys.63,3812 (1975)

(2) Kobayashi,T.: J.Chem.Phys.70,5898 (1979)

(3) Pease,R.S.: Acta Cryst. 5,356 (1952)

(4) Evans,R.C.: Introduction to Crystal Chemistry,2.Auflage S.143/4 (1964)

(5) Coulson,C.A.: Chemische Bindung,Stuttgart(1969)S.292

(6) Jolly,W.L.: The inorganic chemistry of nitrogen,New York-Amsterdam(1964)S.110

(7) Krebs,H.: Fundamentals of inorganic Crystal Chemistry, London(1968)S.405

(8) Gmelin, 1.Ergänzungswerk Band 2 (1980), S.15

(9) Bundy,F.P. und Kaspar,J.S.: J.Chem.Phys.46,3437 (1967)

(10) Frondel,C. und Marvin,U.B.: Nature 214,587 (1967)

(11) Goresy,A.F.: Naturwiss. 56,493 (1969)

(12) Whittaker A.: Science 200,763 (1978)

(13) Endter,F.: Z.anorg.allg.Chemie 263,191 (1950)

(14) Hofmann,U: Z.angew.Chemie 44,841 (1931)

(15) Warren,B.E.: J.Chem.Phys. 2,551 (1934)

(16) Hofmann,U. und Wilm,D.: Z.für Elektrochemie 42,504 (1936)

(17) Berl,E.,Andress,K.: Z.physik.Chemie (A) 158,273 (1932)

(18) Hosemann,R.: Umschau 72,749 (1972)

(19) Ardenne,M. und Hofmann,U.: Z.physik.Chemie (B) 50,1 (1941)

(20) Hofmann,U.,Ragoss,A.und Sinkel,F.: Kolloidz.96,231 (1941)

(21) Boehm,H.P.: Z.anorg.allg.Chemie 297,315 (1958)

(22) Ragoss,A.,Hofmann,U.und Holst,R.:Kolloidz.105,118 (1943)

(23) Badian,A.,Niemyski,T.,Appenheimer,S.und Olkusnik,E.: Khimicheskaya Svyaz v Populaprovodnik akh 362 (1972)

(23) Badian,A.,Niemyski,T.,Appenheimer,S. und Olkusnik,E.: Proc.Chem.Vapor Depos. 3rd.Intern.Conf.,Salt Lake City Utah, 747/53 (1972)

(24) Prilutskii,E.V.,Makarenko,G.N.,Serebryakova,T.I.:Vysokotemp. Karbidy 84/9 (1975),s.a. C.A. 83 (1975),Nr.201305

(25) Dubovik,T.V.,Andreeva,T.V.,Kazakov,V.K.: 4th. Konference o Keramice pro elektroniker, Spindleruv Mlyn,Czech. S.1/13 (1971)

(26) Samsonov,G.V.,Andreeva,T.V.,Dubovik,T.V.:High Temp.-High Press. 4, 537 (1972)

(27) Andreeva,T.V.,Dubovik,T.V.: Dielektriki i poluprovodnik 5, 7/12 (1974)

(28) Kosolapova,T.Y.: Journal of Sovj.Powder Metallurgy 11 (1) 22/26 (1971)

(29) Schmid,R.: Diplomarbeit (1977)

(30) Schäfer,H.,Sieverts,A.: Zeitschr. f. Analyt.Ch. 121,170 (194

(31) Parker,A.,Healy,C.: Analyst, 95, 204 (1970)

(32) Glemser,O.,Haeseler,H.:Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chemie 279, 141 (1955)

(33) Houben-Weyl;Methoden der org.Chemie (Analytische Methoden) Bd.2, 238 (1953)

(34) Cosgrove,J.D. und Shears,E.C.: Analyst, 85,448 (1960)

(35) Blumenthal,H.: Analytical Chemistry 23, 992 (1951)

(36) Tereshko,J.W.: Anal. Chem. 35, 157 (1963)

(37) King,A.: J.Chem.Soc. (London) 1489 (1937)

(38) Valdes,L.B. Proc. IRE 42, 420 (1954)

(39) Uhlir,A.,Bell System Techn. Journ. 34, 105 (1955)

(40) Evers,J., Doktorarbeit, Uni München (1974)

(41) Pfisterer,M.,Doktorarbeit, Uni München (1980)

(42) Nordling,C.:"ESCA-Elektronenspektroskopie für chemische Analyse", Angew. Chem. 84,144 (1972)

(43) Levsen, K.:"Physikalische Methoden in der Chemie:ESCA", Chemie in unserer Zeit 2,48 (1976)

(44) Kurth,R. , Doktorarbeit, Uni München (1979)

(45) Brunauer,S.,Emmett,P.H. und Teller,F.: J.Am.Chem.Soc. 60, 319 (1938)

(46) Haul,R.und Dümbgen,G.:Chem.-Ing.-Techn. 32,349 (1960)

(47) Reimer,L.,Pfefferkorn G.: Rasterelektronenmikroskopie, Springer Verlag (1977)

(48) Neff,H.: "Grundlagen und Anwendung der Röntgenfeinstruktur-analyse, Oldenbourg Verlag München (1967)

(49) Müller,R.O.,"Spektrochemische Analysen mit Röntgenfluores-zenz" Oldenbourg Verlag München (1962)

(50) Conant,L.A.und Hittle,E.F. (U.S.P. 2834650 (1955/58); C.A. 14996 (1958)

(51) O' Connor,T.E: J.Am.Chem.Soc. 84, 1753 (1962)

(52) Gmelin,Ergänzungswerk zur achten Auflage,Band 51,Borver-bindungen Teil 17, S.79 (1978)

(53) Mikhailov,B.M.,Blokhina,A.N. und Kostroma,T.V.:J.Gen.Chem. USSR 29, 1451 (1959)

(54) Haworth,D.T. und Hohnstedt,L.F.: JACS 82, 3861 (1960)

(55) Kotz,J.C. und Painter,W.D.: J.Organomet.Chem. 32,234 (1971)

(56) Gmelin,Ergänzungswerk zur achten Auflage,Band 51,Teil 17 S.49 (1978)

(57) Brown,M.P.,Mellor,B.G.,Silver,H.P.: B.P. 1050434 (1966) C.A. 66 (1967) Nr.: 28502b

(58) Horn,E.M. und Lang,K.: F.R. 1321235 (1963) C.A. 59 (1963) Nr. 11329

(59) Brauer,Handbuch der präparativen anorg.Chemie Stuttgart, Ferdinand Enke Verlag (1975)

(60) Gmelin,Borverbindungen, Band 51,Teil,17 (1978) S.58

(61) Blick,K.E.,Niedenzu,K.,Sawodny,M.: Inorg.Chem. 10(1971) 1133

(62) Noreika,A.J. und Francombe,M.H.: Vac.Sci.Technol. 6,722 (1969)
Ploog,K.,Rauh,P.,Stoeger,W.und Schmidt,H.:J.of Crystal Growth 13/14 (1972) S.350

(63) Laubengayer,A.W. und Sears,D.S.: JACS 67, 164 (1945)

(64) Gmelin, Borverbindungen, Teil 15,143 (1977) Band 46

(65) Skinner,H.A.:Cationic Polym.Related Complexes 1952,28 (1953); C.A. 48, 5636b (1954)

(66) Newson,H.C.,English,W.D.,McCloskey,A.L und Woods,W.G.: JACS 83, 4134 (1961)

(67) Vasilenko,N.A.,Galkin,A.F.,Mikhailov,B.M. und Pravednikov,A.N Bull.Acad.Sci.USSR Div.Chem.Soc. (1968) 2385

(68) Korshak,V.V.,Zamyatina,V.A.,Bekasova,N.I. und Komarova,L.G. Bull.Acad.Sci.USSR Div.Chem.Soc. (1964) 2123

(69) Becher,H.J.und Frick,S.: Z.f. anorg. u. allg. Chemie 295, 83 (1958)

(70) Hamrin,K.,Johansson,G.,Nordling,C. und Siegbahn,K.: Physica Scripta Vol.1, 277 (1970)

(71) Hendrickson,D.N.,Hollander,J.M. und Jolly,W.L.:Inorg.Chem.8, 2642 (1969)

(72) Tereczki,B.,Doktorarbeit, Uni München (1979)

(73) Marsh,H.: Proceedings 4th. London Int. Conf. on Carbons and Graphites, Society of Chem.Ind., London (1976)S.2

(74) Graf,L.: Z.f.Metallkunde 45, 36 (1945)

(75) Herold,A.: Crystallo-Chemistry of Carbon Intercalation Compounds, in Intercalated Layered Materials,ed. by F. Levy

(76) Cowley,J.M. und Ibers,J.A.:Acta Cryst. 9, 421 (1956)

(77) Rüdorff,W.,Stumpp,E.,Spriessler,W. und Siecke,F.W.: Angew. Chem., 75.Jahrg. Nr.2 S.130 (1963)

(78) Thomas,J.M.,Millward G.R.,Schlögl,R.F. und Boehm,H.P.: Mat.Res. Bull., Vol. 15 S.671 (1980)

(79) Tiede,E. und Tomaschek,H.: Z. anorg. u. allg. Chemie,147, 111 (1925)

(80) Moore,A.W. und Singer,L.S.: J. Phys. Chem. Solids 33,343 (1972)

(81) Taylor,R. und Coulson,C.A.:Proc.Phys.Soc.London 65 A, 834 (1952)
Zupan,J. und Kolar,D.:J.Phsy. C,Solid State Phys.,5,3097 (1972)
Geist,D.: Boron Refract.Borides, S.65 (1977) Berlin,Springer-Verlag

(82) Ullmann,3.Auflage,Band 16, 249 (1965)
Wicke,E.: Nachr.Chem.Techn.Lab. 27 (1979) Nr.10 S.624

(83) Gerrard,W.,Mooney,E.F. und Pratt,D.E.: J.appl.Chem. 13, 127 (1963)

(84) Currell,B.R.,Gerrard,W. und Khodabocus,M.: J.Organometal. Chem.,8 (1967) 411

(85) Economy,J.,Matkovich,V.I.: Materialy mezdunarodnogo simpociuma po Boru,Tiflis 1972 Bd.1 S.195 (1974)

(86) Baumann,F.,Bienert,B.,Rösch,G.,Vollmann,H. und Wolf,W.: Angew.Chem. 68. Jahrg. Nr.4 (1965) S.133

(87) Kittel,C.: Einführung in die Festkörperphysik,5.Auflage (1980) S.262 Oldenbourg-Verlag

(88) Schlosser,G.,Heterogene Katalyse Verlag Chemie 1972

Lebenslauf

geboren	9. 12. 1947 in München
Eltern	Maximilian Lechner, Sachgruppenleiter Rosa Lechner, geb. Beischl
Ausbildung	
1954 - 1959	Besuch der Volksschule an der Boschetsriederstraße und der Volksschule an der Weißenseestraße
1959 - 1969	Asam - Gymnasium in München
1969	Abitur
1969 - 1970	Wehrdienst bei der Luftwaffensanitätsstaffel in München Neubiberg
1970	Immatrikulation an der Ludwig-Maximilians-Universität München, Fach Chemie
1973	Diplom - Chemiker - Vorprüfung
1976	Diplom - Chemiker - Hauptprüfung
1976 - 1977	Diplomarbeit unter der Anleitung von Prof. Dr. G. Nagorsen mit dem Thema "Neue Versuche zur Darstellung von Bornitrid-Einlagerungsverbindungen"
1977	Beginn der Doktorarbeit
1977 - 1981	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Anorganische Chemie der Universität München